ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

49. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

NEUNUNDVIERZIGSTER BAND

Mit 184 Textfiguren

(Abgeschlossen Juni—Juli 1928)

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1928

Unveränderter Nachdruck 1970
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 8. Juni 1928.

Seite

W. Bothe und H. Fränz, Atomtrümmer, reflektierte α-Teilchen und durch α-Strahlen erregte Röntgenstrahlen. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 19. April 1928) 1

R. O. Herzog und W. Jancke, Röntgenspektrographische Beobachtungen an Cellulose. IV. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 28. April 1928) 27

J. Frenkel, Elementare Theorie magnetischer und elektrischer Eigenschaften der Metalle beim absoluten Nullpunkt der Temperatur. (Eingegangen am 30. März 1928) 31

W. S. Pforte, Über die Vergrößerung des Sättigungsstromes von Glühkathoden durch starke elektrische Felder. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 18. April 1928) 46

S. Frisch, Über das Funkenspektrum des Natriums. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 7. April 1928) 52

Henryk Niewodniczański, Zur Kenntnis der Fluoreszenz des Quecksilberdampfes. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 2. April 1928) . . . 59

J. v. Neumann und E. Wigner, Zur Erklärung einiger Eigenschaften der Spektren aus der Quantenmechanik des Drehelektrons. Zweiter Teil. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. März 1928) 73

R. Samuel, Unpolare Bindung und Atomrefraktion. I. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 27. März 1928) 95

Nathan Robinson, Über Absorptionsversuche in angeregtem Wasserstoff. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 18. April 1928) 137

Alfred Schulze, Hat das Aluminium einen Umwandlungspunkt? (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 17. April 1928) 146

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 14. Juni 1928.

Eberhard Hopf, Über Strahlungsgleichgewicht in den äußeren Schichten der Sterne. II. Eindeutigkeitsbeweis für die Lösung des Problems von Milne. (Eingegangen am 26. April 1928) 155

Seite

B. Pogány und **R. Schmid,** Über den Einfluß des Magnetfeldes auf die Bandenlinien der dritten positiven Stickstoffgruppe. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. April 1928) 162

W. Ossenbrüggen, Termdarstellung der Bandenspektren des neutralen Sauerstoffmoleküls. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 19. April 1928) 167

H. Iwata, Fehlerquellen bei Präzisionswellenlängenmessungen von Röntgenstrahlen und Beitrag zur Bestimmung von Röntgennormalen. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. April 1928) 217

Allan C. G. Mitchell, Über die Richtungsverteilung der Relativgeschwindigkeit der Zerfallsprodukte bei optischer Dissoziation von Jodnatrium. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. April 1928) 228

P. Lukirsky und **S. Prileżaev,** Über den normalen Photoeffekt. Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 15. April 1928) 236

Takeo Hori, Über die Intensitätsänderung der Quecksilberlinien unter verschiedenen Entladungsbedingungen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Februar 1928) 259

E. Fues, Bemerkung zu der voranstehenden Arbeit von Herrn Hori über die Intensität der Quecksilberlinien 269

Witold Jazyna, Über den Umkehrpunkt (Inversionspunkt) zweiter Ordnung. (Erste Mitteilung.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 24. März 1928) 270

A. Predwoditelew, Das Maxwellsche Relaxationsgesetz und die innere Reibung der Flüssigkeiten. (Eingegangen am 7. April 1928) 279

E. J. Perepelkin, Die relative Intensität der Spektrallinien $H\alpha$(H) und D_3(He) in verschiedenen Höhen der Protuberanzen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 24. April 1928) 295

A. Press, Der zur van der Waals-Clausiusschen Gleichung führende notwendige integrierende Faktor der Thermodynamik als Funktion zweier Variabler. (Eingegangen am 6. Februar 1928) 306

Warren Weaver, Die Sedimentationszeit kleiner Teilchen in einer Flüssigkeit. (Eingegangen am 2. April 1928) 311

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 23. Juni 1928.

L. S. Ornstein und **W. R. van Wijk,** Untersuchungen über das negative Stickstoffbandenspektrum. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Mai 1928) 315

V. Fock, Über die Beziehung zwischen den Integralen der quantenmechanischen Bewegungsgleichungen und der Schrödingerschen Wellengleichung. (Eingegangen am 1. Mai 1928) 323

V. Fock, Verallgemeinerung und Lösung der Diracschen statistischen Gleichung. (Eingegangen am 1. Mai 1928) 339

A. Güntherschulze, Zusammenhang zwischen Stromdichte und Kathodenfall der Glimmentladung bei Verwendung einer Schutzringkathode und Korrektion der Temperaturerhöhung des Gases. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 26. April 1928) 358

Seite

Th. Dreisch und **P. Lueg,** Der Einfluß der Borsäure auf die Dispersion einiger optischer Gläser im kurzwelligen Ultrarot. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. April 1928) 380

Udo Wegner, Über die Verteilungsfunktion in Kugelsternhaufen. (Eingegangen am 26. April 1928) 386

N. Kapzov, Über die Bewegung der Elektronen in einer Elektronenröhre bei der Erzeugung von kurzwelligen Schwingungen nach Barkhausen und Kurz. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. April 1928) 395

R. Schmid, Über die Banden der dritten positiven Stickstoffgruppe. (Eingegangen am 2. Mai 1928) 428

L. Wertenstein, Bemerkungen zu der Arbeit von K. Donat und K. Philipp: Ausbeute beim β-Rückstoß von Thorium B. (Eingegangen am 14. Dezember 1927) 463

Elemér Schwarcz, Bemerkung zu dem Aufsatz von Herrn Stephan Bodócs: Der neue Hyperbelsatz der geometrischen Optik 464

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 4. Juli 1928.

G. E. Gibson und **W. Heitler,** Die chemische Konstante in der neuen Quantenstatistik. (Eingegangen am 5. Juni 1928) 465

A. Güntherschulze, Die Abhängigkeit des normalen Kathodenfalles der Glimmentladung von der Gasdichte. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1928) . . 473

R. Karnop und **G. Sachs,** Festigkeitseigenschaften von Kristallen einer veredelbaren Aluminiumlegierung. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung zu Berlin-Dahlem.) Mit 20 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Mai 1928) 480

Alfred Leu, Untersuchungen an Wismut nach der magnetischen Molekularstrahlmethode. (Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität. Nr. 8.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Mai 1928) 498

I. I. Rabi, Das freie Elektron im homogenen Magnetfeld nach der Diracschen Theorie. (Eingegangen am 16. Mai 1928) 507

Gerhard Herzberg, Spektroskopisches über das Nachleuchten von Stickstoff. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Mai 1928) 512

L. Rosenfeld und **E. E. Witmer,** Über den Brechungsindex der Elektronenwellen. (Eingegangen am 23. Mai 1928) 534

W. Grotrian, Über den inversen Starkeffekt des zweiten und dritten Gliedes der Na-Hauptserie. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Mai 1928) 541

F. Rasetti, Eine statistische Berechnung der M-Röntgenterme. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. Mai 1928) 546

E. Fermi, Statistische Berechnung der Rydbergkorrektionen der s-Terme. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. Mai 1928) 550

Seite

A. L. Helfgott, Über die Gesamtstrahlung der Metalle. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Mai 1928) 555

G. I. Pokrowski, Zur Frage nach der oberen Grenze für die Masse eines Sterns. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 8. Mai 1928) 587

Irma Bleibaum, Zum Problem des Radiometers. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Mai 1928) 590

Georg Placzek, Über ponderomotorische Wirkungen des Lichtes auf ungeladene submikroskopische Körper im elektrischen Felde. (Vorläufige Mitteilung.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 6. Mai 1928) 601

E. Perucca und **Carl Leiss,** Neue Konstruktion des Peruccaschen Elektrometers. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Mai 1928) 604

R. Frisch, Ein Gerät zum Ausmessen von Spektralphotographien, Registrieraufnahmen und dergleichen. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) (Eingegangen am 16. Mai 1928) 608

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 16. Juli 1928.

O. Oldenberg, Über die Auslöschung der Quecksilberfluoreszenz durch Gaszusatz. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 29. Mai 1928) 609

W. Heisenberg, Zur Theorie des Ferromagnetismus. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. Mai 1928) 619

G. H. Dieke, T. Takamine und **T. Suga,** Neue Gesetzmäßigkeiten im Bandenspektrum des Heliums. I. (Eingegangen am 2. Mai 1928) 637

Torsten Wetterblad, Über die $K\beta_2$-Linie der Elemente K bis Mn. Mit 3 Abbild. (Eingegangen am 23. Mai 1928) 670

Aurel Wintner, Über den analytischen Apparat der Quantenmechanik. (Eingegangen am 7. Mai 1928) 674

Heinrich Mandel, Zur Herleitung der Feldgleichungen in der allgemeinen Relativitätstheorie. Beiträge zur zweiten Mitteilung. (Eingegangen am 15. Mai 1928) 697

Gustav Doetsch, Die Elimination des Dopplereffekts bei spektroskopischen Feinstrukturen und exakte Bestimmung der Komponenten. Mit 2 Abbild. (Eingegangen am 22. Mai 1928) 705

S. Sambursky, Eine neue Gesetzmäßigkeit in den Intensitätsverhältnissen der Hauptseriendubletts der Alkalien. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Mai 1928) 731

W. Perschke, Zur Frage nach dem Ursprung der durchdringenden Strahlung. (Eingegangen am 19. März 1928) 740

F. Henning und **J. Otto,** Abänderung der gesetzlichen Temperaturskala. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) (Eingegangen am 30. Mai 1928) 742

Wilhelm Anderson, Prüfung der Theorie von R. W. Gurney an den Heliumlinien der Chromosphäre. (Eingegangen am 9. Juni 1928) 749

Berichtigung zu dem Aufsatz „Über Strahlungsgleichgewicht in den äußeren Schichten der Sterne. II." Von Eberhard Hopf 752

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 26. Juli 1928.

Seite

Hans Geiger und **Otto Klemperer,** Beitrag zur Wirkungsweise des Spitzenzählers. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juni 1928) 753

Gerhard Herzberg, Über die Intensitätsverteilung in Bandenspektren (insbesondere in den Stickstoffbanden). Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Mai 1928) 761

Victor Henri und **Svend Aage Schou,** Struktur und Aktivierung der Molekel des Formaldehyds. Eine Analyse auf Grund des ultravioletten Absorptionsspektrums des Dampfes. (Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Zürich.) Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Mai 1928) 774

Karl Scharf, Der photoelektrische Effekt an submikroskopischen Teilchen. (Aus dem III. physikalischen Institut der Universität Wien.) Mit 2 Abbild. (Eingegangen am 6. Mai 1928) 827

H. Tetrode, Der Impuls-Energiesatz in der Diracschen Quantentheorie des Elektrons. (Eingegangen am 4. Juni 1928) 858

K. Butkow und **A. Terenin,** Optische Anregung und Dissoziation einiger Halogensalze. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Mai 1928) . . 865

J. Frenkel und **N. Mirolubow,** Zur wellenmechanischen Theorie der metallischen Leitfähigkeit. (Zusätzliche Mitteilung.) (Eingegangen am 21. Mai 1928) 885

Berichtigung zur Arbeit „Das Maxwellsche Relaxationsgesetz und die innere Reibung der Flüssigkeiten" von A. Predwoditelew 893

Autorenregister 894

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Atomtrümmer, reflektierte α-Teilchen und durch α-Strahlen erregte Röntgenstrahlen*.

Von **W. Bothe** und **H. Fränz** in Charlottenburg.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 19. April 1928.)

Zur Bestimmung von Ausbeuten bei der Atomzertrümmerung wurden Versuche angestellt, bei welchen Polonium als α-Strahlenquelle und ein mit H-Strahlen geeichter Spitzenzähler zum Nachweis der Atomtrümmer diente. Es zeigte sich, daß bei α-Strahlenbombardement außer den Atomtrümmern und reflektierten α-Teilchen noch die charakteristischen Röntgenstrahlen der betreffenden Substanz sich bemerkbar machen können. Die praktische Ausschaltung dieser Röntgenstrahlen gelingt durch passende Wahl der Gasfüllung des Zählers und durch Anwendung von Absorptionsfolien passender Ordnungszahl. Die hiernach für die Atomtrümmer noch in Betracht kommenden Intensitäten sind bei Be, C, Al und Fe so klein, daß sie mit den Resultaten der Wiener Forscher (Kirsch, Pettersson u. a.) nicht in Einklang zu bringen sind und für die Richtigkeit der Ergebnisse von Rutherford und Chadwick sprechen. Beim Kohlenstoff ergaben sich Anzeichen, daß die Reflexion der α-Teilchen unter 127° stärker ist als nach der Rutherfordschen Theorie zu erwarten. Die Ergebnisse früher mitgeteilter Vorversuche wurden durch ähnliche Versuche mit stärkerer Strahlenquelle hinsichtlich der Ausbeuten und Reichweiten der Atomtrümmer präzisiert. Beim Bor treten zwei Gruppen von Atomtrümmern verschiedener Reichweite auf, welche vermutlich den beiden Isotopen zuzuordnen sind. Die Möglichkeit, daß Szintillationszählungen durch bisher unbekannte β-Strahleneffekte gefälscht werden könnten, wird diskutiert.

1. Ziel und Methode der Untersuchung. Die bisher vorliegenden experimentellen Befunde über die Zertrümmerung der Elemente durch α-Strahlen weisen noch in den wesentlichsten Punkten Widersprüche miteinander auf**. Auf der einen Seite haben Rutherford und Chadwick mit den verhältnismäßig energiereichen α-Strahlen des RaC nur eine beschränkte Zahl von Elementen zertrümmern können. Auf der anderen Seite glaubt eine Anzahl von Wiener Forschern, hauptsächlich Kirsch und Pettersson, bei so gut wie allen untersuchten Elementen Atomtrümmer beobachtet zu haben, und zwar mit Ausbeuten, welche um eine bis zwei Zehnerpotenzen größer als die in Cambridge gefundenen sind. Rutherford und Chadwick geben an, daß die α-Strahlen eine

* Die Hauptresultate dieser Untersuchung wurden bereits an anderer Stelle mitgeteilt (Die Naturwiss. **16**, 204, 1928).

** Vgl. besonders J. Chadwick, Phil. Mag. **2**, 1056, 1926; G. Kirsch und H. Pettersson, ZS. f. Phys. **42**, 641, 1927.

gewisse minimale Energie besitzen müssen, um zertrümmernd wirken zu können, während die Wiener Forscher behaupten, auch mit erheblich energieärmeren α-Strahlen noch Atomtrümmer zu finden. Auch in den Angaben über die Reichweiten der als Atomtrümmer ausgelösten H-Teilchen bestehen große Diskrepanzen; selbst in Fällen, wo Übereinstimmung besteht, soll diese nach Chadwick als mehr zufällig anzusehen sein. Allseitig unbestritten geblieben ist eigentlich kaum mehr als die Tatsache, daß gewisse Elemente sich durch schnelle α-Strahlen zertrümmern lassen. Die im folgenden beschriebenen Versuche sollten in der Hauptsache dazu dienen, zwischen den einander ausschließenden Versuchsergebnissen eine Entscheidung herbeizuführen.

Zum Nachweis der Atomtrümmer wurde eine Methode benutzt, welche bisher noch nicht für quantitative Untersuchungen dieser Art Verwendung gefunden hat, nämlich die Geigersche Methode des Spitzenzählers. Die Brauchbarkeit dieser Methode wurde außer von den gegenwärtigen Verfassern auch von Schmutzer* in seiner Prager Dissertation erwiesen. Kreidl**, ein Mitarbeiter von Kirsch und Pettersson, hat zwar ebenfalls Versuche mit dem Spitzenzähler angestellt, hat sie aber abgebrochen, weil er die Ergebnisse nicht für diskutierbar hielt; vermutlich waren seine Po-Präparate bei weitem nicht rein genug. Für unsere Versuche stand uns ein vollkommen β-strahlenfreies Po-Präparat von rund 1 mg Ra-Äquivalent zur Verfügung. Dieses Präparat hätte für exakte Ausbeutebestimmungen ausreichend sein sollen, falls die in Wien beobachteten hohen Ausbeuten reell wären. Es zeigte sich jedoch bald, daß die Ausbeuten an Atomtrümmern, soweit solche überhaupt auftreten, nur von der Größenordnung der in Cambridge gefundenen sein konnten. Unter diesen Umständen war das Präparat für einigermaßen genaue Messungen zu schwach; wir beschränkten uns daher darauf, einige wenige Fälle zu untersuchen, in welchen die Widersprüche besonders klar zutage lagen. Hiermit schien uns der erste Zweck der Untersuchung erreicht, denn man kann wohl annehmen, daß der grundlegende Unterschied zwischen den beiderseitigen Befunden in den Ausbeuten liegt, und daß die weiteren Diskrepanzen sich als Konsequenzen dieser einen ergeben.

Als Nebenresultate ergaben sich Aufschlüsse über die Reflexion von α-Teilchen an leichten Elementen und über die von α-Strahlen erregte sekundäre γ-Strahlung.

---

* A. Schmutzer, Phys. ZS. **28**, 245, 1927; W. Bothe und H. Fränz, ZS. f. Phys. **43**, 456, 1927.

** N. Kreidl, Wien. Ber. **136**, 589, 1927.

2. Die α-Strahlenquelle. Das Po-Präparat wurde aus einer alten 30 mg Ra-Lösung gewonnen. Seine Reinigung war recht mühsam. Aus der Ra-Lösung wurde zunächst nach Bleizusatz das Ra D + E + F mit Schwefelwasserstoff abgeschieden, mehrmals aufgelöst und wieder abgeschieden, zuletzt elektrolytisch als Superoxyd, das in HNO_3 gelöst wurde. Die so von Radium befreite Ra D + E + F-Lösung wurde auf Ra F elektrolysiert. Auch diese Abscheidung wurde mehrmals, zuletzt unter Zusatz von Wismut, wiederholt, bis das Präparat genügend β-strahlenfrei war, also auch keine merklichen Mengen Ra E mehr enthielt. Insgesamt wurde das Ra F zehnmal abgeschieden. Das Endpräparat entsprach einer Gleichgewichtsmenge von 1,3 mg Ra und saß auf einem Goldblech von 9 × 12 mm. Alle Versuche, das Ra F stärker zu konzentrieren, ohne seine Reinheit zu gefährden, schlugen fehl; es schien sich stets eine gewisse maximale Flächendichte der Ra F-Belegung einzustellen, nach deren Eintritt keine weitere Abscheidung erfolgte. Das Präparat wurde noch mit einer äußerst dünnen Zaponschicht (etwa 0,1 mm Luftäquivalent) überzogen, in der Mitte durchgeschnitten und in der weiter unten angegebenen Weise montiert. Die von Zeit zu Zeit vorgenommenen Messungen der Präparatstärke ergaben einen Abfall mit einer Halbwertzeit von 140 Tagen, also ein durchaus normales Verhalten*.

3. Die Empfindlichkeit des Zählers für H-Strahlen. Für eine sichere Ausbeutebestimmung ist es von entscheidender Wichtigkeit, die Empfindlichkeit der zum Nachweis der Atomtrümmer angewandten Methode möglichst genau zu kennen. Es wurden daher besondere Versuche angestellt, um festzustellen, auf welchen Bruchteil der H-Teilchen der von uns benutzte Zähler anspricht. Das Ideal wäre gewesen, die Empfindlichkeit für magnetisch ausgesonderte H-Strahlen verschiedener Reichweite zu ermitteln; dies war jedoch mit den uns zur Verfügung stehenden radioaktiven Präparaten aus Intensitätsgründen nicht durchführbar. Deshalb benutzten wir als H-Strahlenquelle für diesen Zweck direkt die eine Hälfte unseres Po-Präparates, welche mit einer Paraffinfolie (paraffingetränktes Seidenpapier) von etwa 3 cm Luftäquivalent bedeckt war. Die zur Wirkung kommenden inhomogenen H-Strahlen enthielten dann alle Reichweiten von Null bis herauf zu einer gewissen Maximalreichweite.

---

* Bei den vielfach nötigen Messungen leistete das von dem einen von uns angegebene Instrument gute Dienste (H. Fränz, ZS. f. Phys. **44**, 757, 1927).

Zur Ermittelung der Empfindlichkeit diente eine schon früher mehrfach benutzte Anordnung* (Fig. 1). Z_1 ist der zu untersuchende Zähler. Sein Gehäuse hatte 32 mm Innendurchmesser, als „Spitze" diente ein Platinkügelchen von etwa 0,1 mm Durchmesser, welches 16 mm von der Stirnwand entfernt war. Die Betriebsbedingungen waren dieselben wie bei den Hauptversuchen (vgl. Ziffer 4). Diesem Zähler wurde ein zweiter gleichartiger Z_2 gegenübergestellt, so daß beide die Stirnwand und das Eintrittsfenster gemeinsam hatten; das Fenster F war ein Loch von 8 mm Durchmesser, welches mit Al von 1,2 mm Luftäquivalent bedeckt war. Der Isolator von Z_1 hatte eine Bohrung B_1, durch welche die von der Paraffinfolie P kommenden H-Strahlen in den ersten Zähler und zum Teil

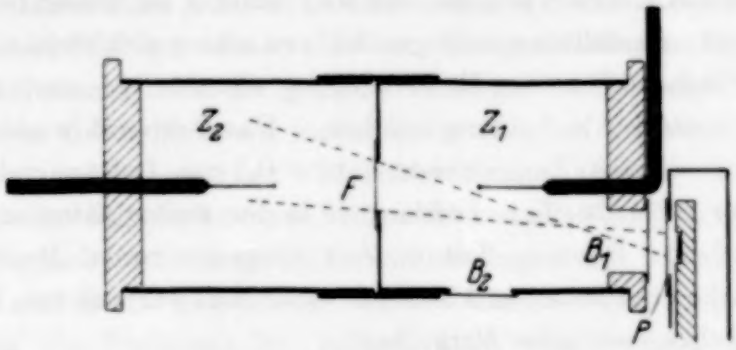


Fig. 1. Eichung des Zählers.

durch das Fenster auch in den zweiten Zähler eintreten konnten. Die Bohrung war mit einer Silberfolie von 1,1 cm oder einer Kupferfolie von 4,4 cm Luftäquivalent verschlossen.

Es wurden nun die Ausschläge der beiden Zähler auf einem gemeinsamen Filmstreifen registriert und festgestellt, welcher Bruchteil der Ausschläge von Z_2 mit solchen von Z_1 zeitlich koinzidierte. Dieser Bruchteil stellt, nach Anbringung kleiner Korrektionen für die „spontanen" Ausschläge und für „zufällige" Koinzidenzen, unmittelbar die gesuchte Empfindlichkeit des Zählers Z_1 dar, d. h. den Bruchteil der durch das Fenster tretenden H-Teilchen, welche den Zähler zum Ansprechen bringen.

Auf diese Weise ergab sich für einen mit Wasserstoff von Atmosphärendruck gefüllten Zähler eine Empfindlichkeit von 0,66, für einen luftgefüllten Zähler eine solche von 0,82. Eine Kontrolle boten die in Ziffer 9 zu beschreibenden Versuche, bei welchen eine konstante H-Strahlenintensität mit verschiedenen Gasfüllungen des Zählers ausgezählt wurde. Das

* W. Bothe und H. Geiger, ZS. f. Phys. **32**, 648, 1925; W. Bothe, ebenda **37**, 553, 1926.

Verhältnis der Empfindlichkeiten für Luft und H_2 war mit den obigen Resultaten im Einklang. Für die bei einer Reihe von Versuchen benutzte Argonfüllung ergab sich etwa dieselbe Empfindlichkeit wie für Luftfüllung. In allen Fällen wird also weitaus der größere Teil der eintretenden H-Teilchen gezählt. Es handelt sich hierbei um inhomogene H-Strahlen von einer Maximalreichweite von 7 cm.

Eine weitere Empfindlichkeitsbestimmung wurde noch beim Wasserstoffzähler in der Weise ausgeführt, daß die H-Strahlen durch ein seitliches Fenster B_2 (Fig. 1) unter 45° gegen die Zählerachse einfielen, und zwar mit einer Maximalreichweite von nur 3 cm am Zählerfenster F. Selbst unter diesen Bedingungen, die erheblich ungünstiger waren als bei der obigen Bestimmung und bei den eigentlichen Zertrümmerungsversuchen, wurden noch 55% der H-Teilchen gezählt.

Die beschriebene Methode der Empfindlichkeitsbestimmung setzt voraus, daß die Empfindlichkeit nicht allzu ungleichmäßig über die Öffnung des Zählers verteilt ist. Daß diese Bedingung in der Tat erfüllt war, wurde festgestellt mit Hilfe eines H-Strahlenbündels von nur 1 mm Breite, welches über die Zähleröffnung hinweg geführt wurde*. Die Ausschlagszahlen in verschiedenen Entfernungen von der Mitte nahmen bis zum Rande der Zähleröffnung nur wenig ab (Fig. 2).

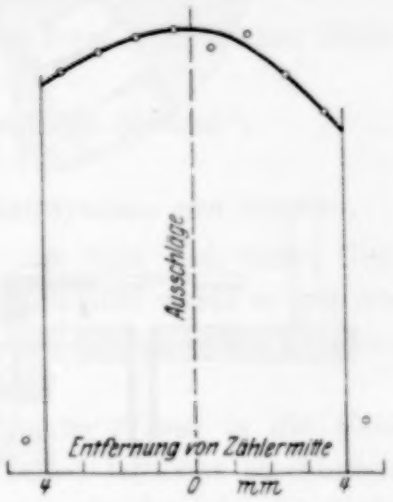


Fig. 2.
Verteilung der Zählerempfindlichkeit.

Da die Empfindlichkeit des Zählers schon für H-Strahlen nicht sehr weit von 1 entfernt ist, kann man wohl damit rechnen, daß α-Strahlen von ähnlicher Reichweitenverteilung praktisch vollzählig angezeigt werden, da sie viermal stärker ionisieren.

4. Versuchsanordnung und Zählverfahren bei der Rückwärtsmethode. Es war beabsichtigt, die Untersuchung möglichst auch auf Atomtrümmer kürzester Reichweite zu erstrecken. Daher wurde zunächst die schon in Wien benutzte „Rückwärtsmethode“ angewandt, bei welcher am wenigsten Komplikationen durch α-Strahlen entstehen. Die Versuchsanordnung ist in Fig. 3 dargestellt. Das Präparat P bestand aus zwei Goldblechen von $4{,}5 \times 12$ mm, auf welchen das Polonium

* Vgl. W. Bothe, ZS. f. Phys. **37**, 564, 1926 (Fig. 6).

niedergeschlagen war (Ziffer 2). Die beiden Bleche lagen in flachen Vertiefungen des Messingklotzes T, die mit Nickelfolien von 0,1 μ Dicke bedeckt waren*. Die so nach außen abgeschlossenen beiden Vertiefungen kommunizierten miteinander durch seitliche Kanäle K; von der einen Vertiefung führte nach außen ein weiterer, mit Platinasbest gefüllter Kanal K'. Hiermit sollte erreicht werden, daß etwa entstehender Poloniumwasserstoff beim Evakuieren der Apparatur nur durch die Kanäle

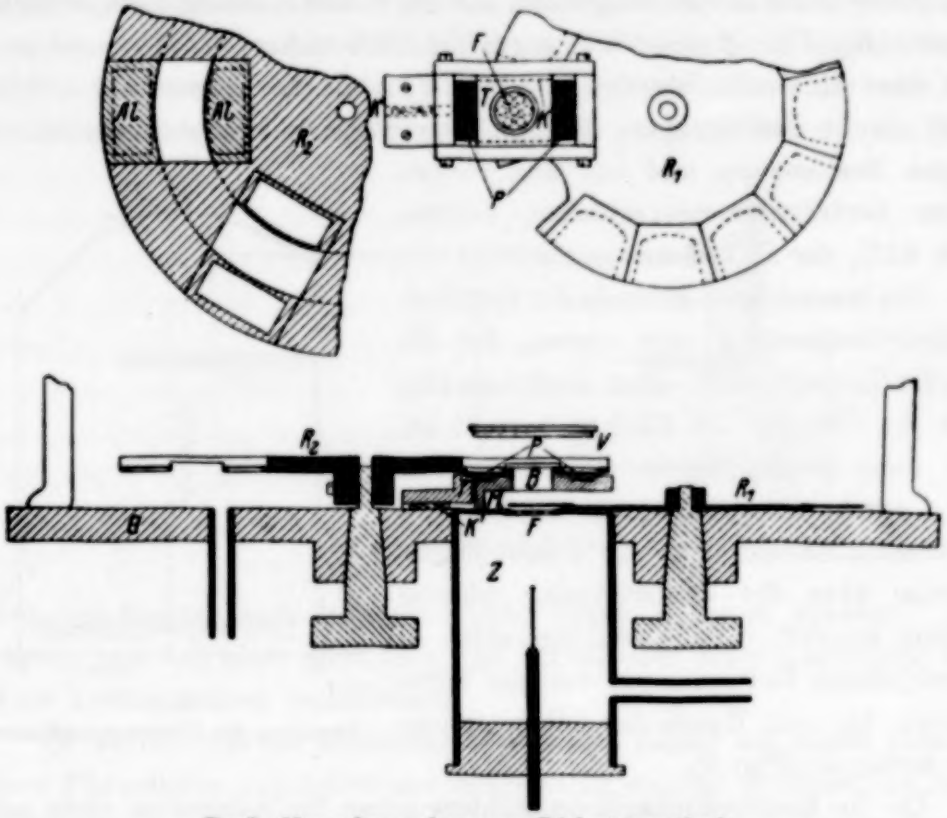


Fig. 3. Versuchsanordnung zur Rückwärtsmethode.

entweichen und hierbei zerstört werden sollte, so daß die beim Polonium so gefürchteten Infektionen der ganzen Apparatur unterbunden wurden. Es sei jedoch gleich bemerkt, daß es auch auf diese Weise nicht dauernd gelang, jede Infektion auszuschließen.

Die nach oben austretenden α-Strahlen trafen eine dicke Schicht der Versuchssubstanz V, deren Unterseite 8 mm über dem Präparat lag. Die von der Versuchssubstanz nach unten ausgehenden Strahlen traten durch eine runde Bohrung B im Messingklotz T, welche 8 mm Durchmesser hatte, in den Zähler Z ein, dessen Stirnwand 15,5 mm unter der Versuchsschicht

* Für die Überlassung der Folien haben wir Herrn C. Müller zu danken.

lag. Vor den Zähler konnten zur Aufnahme der Absorptionskurven Al-Folien verschiedener Dicke gebracht werden, die auf einem Rad R_1 befestigt waren. Mittels eines zweiten Rades R_2 konnten auch die beiden Präparathälften mit Folien bedeckt werden, um die α-Strahlen abzubremsen. Bei den gegenwärtigen Versuchen wurde nur ein Paar von Al-Folien von 0,04 mm Dicke benutzt, welche die α-Strahlen vollkommen absorbierten.

Diese ganze Einrichtung befand sich unter einer großen Glasglocke welche während der Versuche auf etwa 0,01 mm Hg evakuiert war. Von den Wänden der Glasglocke konnte aus geometrischen Gründen keinerlei Strahlung in den Zähler gelangen.

Als Versuchssubstanzen für diese Zertrümmerungsversuche dienten:

1. Beryllium von Siemens & Halske, in Form einer dicken Platte von 25 mm Durchmesser*,
2. Kohlenstoff als „Elektrographit" von Gebr. Siemens*,
3. Aluminium,
4. Eisen als vakuumgeschmolzenes Elektrolyteisen von Heraeus,

außerdem für Nebenversuche gewöhnliches Zink und reines Gold von Heraeus. Die Oberflächen der Substanzschichten waren so gut wie möglich poliert, um bezüglich der Absorptionsvorgänge in der Substanz selbst möglichst einfache Verhältnisse zu haben.

Der in Ziffer 3 bereits beschriebene Zähler Z war in die dicke Grundplatte G von unten eingekittet und selbst luftdicht geschlossen. Einige Schwierigkeiten bereitete das Fenster F, durch welches die Strahlen eintreten sollten, da es einerseits möglichst groß, andererseits möglichst dünn und dabei einem inneren Überdruck von 1 Atm. gewachsen sein sollte. Bei den meisten Versuchen wurde die Stirnwand des Zählers durch eine abnehmbare Kappe gebildet, die in der Mitte sieben eng aneinanderliegende Löcher von insgesamt 8 mm Durchmesser hatte. Über diese Löcher war von innen eine Nickelfolie von 1 μ Dicke (entsprechend 5,2 mm Luft für α-Strahlen) gekittet. Obwohl die Innenseite dieser Folie noch mit einer sehr dünnen Schicht Zaponlack überzogen wurde, wurde die Folie stets nach längerer oder kürzerer Zeit undicht und mußte ausgewechselt werden. Statt der Ni-Folie wurde auch Glimmer verwendet, welcher eine weit bessere Dichtung ergab, jedoch ein wesentlich größeres Luftäquivalent besaß, nämlich 9 mm einschließlich einer untergelegten

* Den beiden Firmen möchten wir für die freundliche Überlassung der Substanzen danken.

Al-Folie, welche das elektrische Feld im Innern des Zählers regulieren sollte. Als Füllgase für den Zähler dienten Luft, Wasserstoff oder Argon (81 % Argon + 19 % Stickstoff), sämtlich von Atmosphärendruck. Um reproduzierbare Verhältnisse zu haben, wurde die Zählerspannung jedesmal so einreguliert, daß sie um einen bestimmten Betrag über der Mindestspannung lag, bei welcher der Zähler anfing zu arbeiten; dieser Betrag war für jedes Füllglas besonders ausprobiert worden. Bei Erneuerung der Spitze wurde durch sorgfältiges Anschmelzen des Kügelchens darauf hingestrebt, daß die Mindestspannung möglichst dieselbe blieb, was leicht innerhalb $\pm$ 30 Volt gelang. Die Arbeitsspannung betrug im Mittel 1410 Volt für H_2, 1940 Volt für Luft, 1150 Volt für Argon.

Um eine eintretende Infektion möglichst rasch und einfach beseitigen zu können, wurden folgende Vorkehrungen getroffen. Über die Stirnwand des Zählers wurde eine dünne Messingplatte *M* mit einem Loch von 9 mm Durchmesser gekittet. Zwischen die Platte und den Zähler war eine Zaponfolie von etwa 0,2 μ geklemmt. Platte und Zaponfolie konnten leicht ausgewechselt werden. Ebenso war die Unterseite des Präparatträgers *T* und die Bohrung *B* mit auswechselbarer Al-Folie ausgekleidet. Schließlich erwies es sich als zweckmäßig, alle in Betracht kommenden Metallteile mit einer dünnen Schicht Zaponlack zu überziehen, wodurch anscheinend das Absetzen von Polonium an diesen Teilen wesentlich erschwert wurde. Das Auspumpen des Zählers geschah mit einer besonderen Pumpe, um das Eindringen von Polonium auf dem Pumpwege in den Zähler zu verhindern.

Die Aufnahme der Absorptionskurven der von *V* ausgehenden Strahlen geschah in der Weise, daß für jede Absorptionsstufe hintereinander mit offenem und abgedecktem Präparat gezählt und die Differenz gebildet wurde. Es wurde also gewissermaßen für jede Absorptionsstufe der „Nulleffekt" besonders bestimmt; eine Ausgleichung der Nulleffekte wurde nicht vorgenommen. Dieses Verfahren schien uns geboten, da immer mit der Möglichkeit einer Infektion der Apparatur während der Versuchsdauer zu rechnen war.

5. Die sekundären Röntgenstrahlen. Die nach der Rückwärtsmethode gewonnenen Versuchsergebnisse sind in Fig. 4 bis 8 zur Darstellung gebracht. Die Abszissen sind die α-Strahlen-Luftäquivalente der Absorptionsfolien, welche durch Auswägen ermittelt wurden (1 cm Luft $=$ 1,62 mg Al/cm^2); das Zählerfenster ist dabei eingerechnet. Als Ordinaten sind die Ausschlagszahlen pro Minute aufgetragen, umgerechnet auf eine Präparatstärke von 1 mg Ra-Äquivalent. Die Figuren stellen also

die Absorptionskurven der von der Versuchssubstanz ausgehenden Strahlen dar. Die mit Argon-, Luft- und Wasserstoffüllung des Zählers erhaltenen Punkte sind bezüglich durch ○ × ● unterschieden. Man sieht, daß die Versuchsergebnisse in nicht vorauszusehender Weise von der Zählerfüllung abhängen. Nicht nur die Strahlungsintensitäten sind für die drei Gase verschieden, sondern der ganze Charakter der Absorptionskurven.

Will man nun diese Ergebnisse deuten, so ist zunächst zu berücksichtigen, daß ein gewisser Bruchteil der primären α-Strahlen durch die Versuchssubstanz unter mehr oder weniger großem Energieverlust in den Zähler hinein reflektiert werden kann. Die weiter unten ausgeführte Berechnung dieser reflektierten α-Strahlen ergibt die in den Fig. 4 bis 7 durch Pfeile bezeichneten Maximalreichweiten (vgl. Ziffer 7). Was außerhalb dieser Maximalreichweiten beobachtet wurde, könnte man zunächst als Atomtrümmer deuten wollen. Es ist aber sofort ersichtlich, daß diese Deutung nicht ohne weiteres zulässig ist; ihr widerspricht die in Ziffer 3 festgelegte Tatsache, daß die H-Strahlenempfindlichkeit des Zählers für die drei Füllgase nur unwesentlich verschieden ist. Auch für andere Korpuskularstrahlen ist nach allen vorliegenden Erfahrungen eine so starke Abhängigkeit vom Füllgas, wie sie hier beobachtet wurde, nicht zu erwarten. Dagegen läßt sich eine Reihe von Umständen aufzählen, welche zu dem Schluß zwingen, daß die beobachtete Strahlung Röntgenstrahlen enthielt, und daß z. B. die mit dem Argonzähler an Al und Fe beobachteten Effekte praktisch allein auf Rechnung dieser Röntgenstrahlen zu setzen sind.

a) Bei früherer Gelegenheit hat der eine von uns gezeigt*, daß sich mit einem argongefüllten Spitzenzähler eine Empfindlichkeit für Röntgenstrahlen erreichen läßt, welche der theoretischen Maximalempfindlichkeit (Zählung aller eintretenden Quanten) sehr nahekommt. Dies beruht darauf, daß die Strahlen in dem Füllgas des Zählers fast ganz absorbiert werden, und daß der Zähler auf fast alle hierbei entstehenden Photoelektronen anspricht. Bei Luftfüllung ist die Absorption und damit die Empfindlichkeit mehrmals kleiner. Bei Wasserstoffüllung ist hiernach zu erwarten, daß die Empfindlichkeit praktisch verschwindet; da nämlich eine Absorption von Röntgenstrahlen in H_2 bisher überhaupt nicht mit Sicherheit nachgewiesen ist, werden auch im H_2 keine Elektronen erzeugt, welche den Zähler zum Ansprechen bringen könnten, so

* W. Bothe, ZS. f. Phys. **37**, 547, 1926.

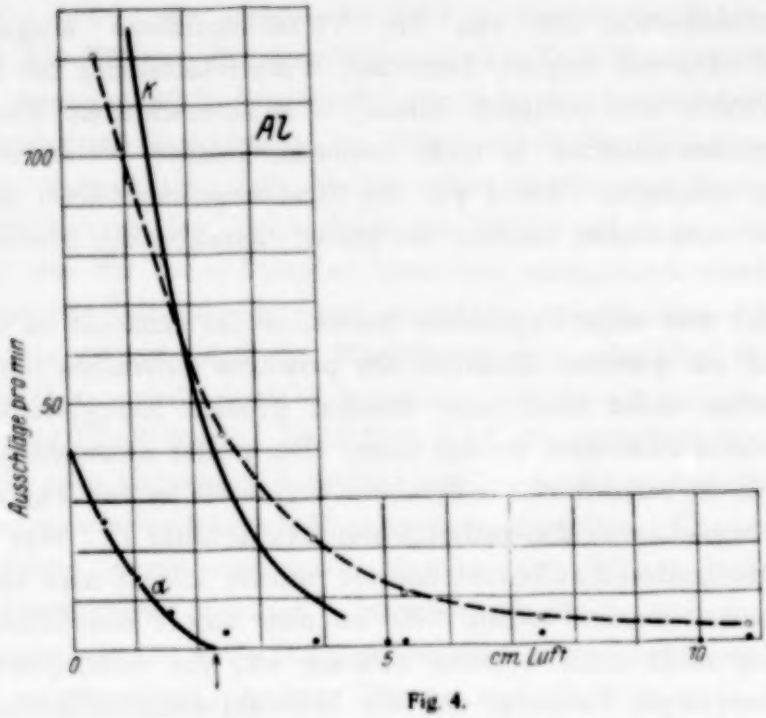


Fig. 4.

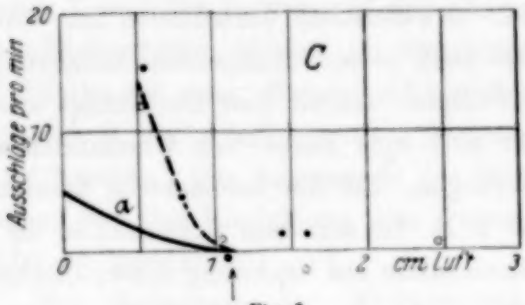


Fig. 5.

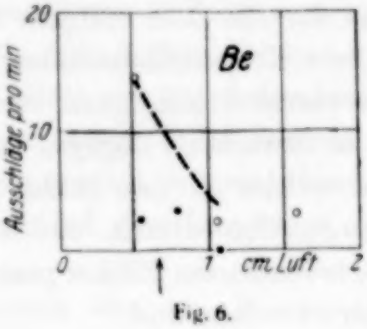


Fig. 6.

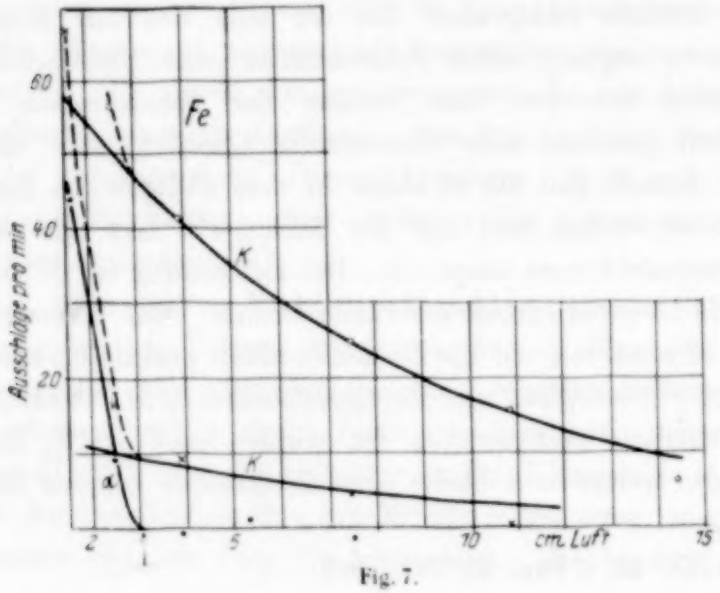


Fig. 7.

daß nur die wenigen Elektronen zur Wirkung kommen werden, welche in der Verschlußfolie des Zählers ausgelöst werden. Dies ist aber ganz das Verhalten, das sich bei unseren gegenwärtigen Versuchen gezeigt hat (z. B. Fig. 7). Die Absorbierbarkeit der hier in Frage stehenden Strahlungen ist ganz von der Größenordnung der damals benutzten (Fe K).

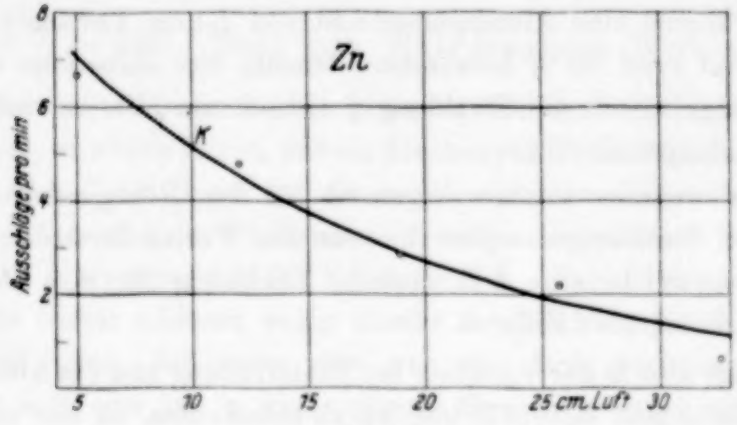


Fig. 8.

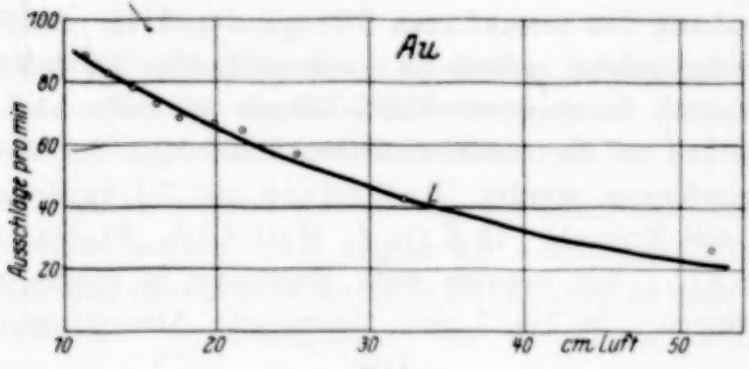


Fig. 9.

Zu Fig. 4 bis 9:

○ Argonzähler. × Luftzähler. ● Wasserstoffzähler. ▲ theoretische Maximalreichweite der reflektierten α-Strahlen. a theoretische Absorptionskurve der reflektierten α-Strahlen. K, L theoretische Absorptionskurven der K- und L-Strahlung.

b) Bei den Messungen, welche mit ○ in Fig. 4 eingetragen sind, hatten die von dem bestrahlten Al kommenden Sekundärstrahlen eine dünne Nickelfolie zu durchsetzen, welche den Zähler abschloß. Es wurde nun die Ni-Folie durch ein Glimmerblatt ersetzt und derselbe Versuch wiederholt. Die Strahlungsintensität ergab sich jetzt siebenmal so groß, bei gleichem α-Strahlen-Luftäquivalent der Absorptionsschicht gemessen. Dies beweist, daß das für α- und H-Strahlen gültige Bremsvermögen einer Folie nicht angenähert die Absorption dieser Strahlen bestimmen

kann, vielmehr absorbiert das höheratomige Nickel bei gleichem Luftäquivalent sehr viel stärker als der leichtatomige Glimmer, und das ist nur bei Röntgenstrahlen möglich.

c) Noch weit eindringlicher zeigte denselben Effekt ein anderer Versuch, bei welchem für dieselbe in Al ausgelöste Strahlung die Absorption in Aluminium und in Silber mit dem Argonzähler verglichen wurde. Während eine Aluminiumschicht von 1,1 cm Luftäquivalent die Strahlung auf rund 60 % herabsetzte, brachte eine Silberfolie von demselben Luftäquivalent die Strahlung praktisch zum Verschwinden, d. h. sicher auf weniger als 2 %.

d) Ein weiteres starkes Argument für den Röntgencharakter der beobachteten Strahlungen ergibt sich aus den Werten ihrer Absorptionskoeffizienten, welche eine sehr einfache Erklärung für ihre Entstehung zulassen; vgl. hierüber Ziffer 6.

Man hat also in der Variation der Zählerfüllung und des Absorptionsmittels einfache und sichere Mittel, um zu entscheiden, ob eine vorgelegte Strahlung Röntgen- oder Korpuskularstrahlung ist.

6. Deutung der sekundären Röntgenstrahlen. Die Erregung verhältnismäßig weicher γ-Strahlen durch α-Strahlen ist mehrfach beobachtet worden. In einzelnen Fällen konnte mit mehr oder weniger großer Sicherheit auf die charakteristischen Strahlungen der betreffenden Elemente geschlossen werden [Rutherford und Richardson: Ni K. Chadwick und Russell: Th K (?), L, M (?); Cu L. Slater: Pb, Au, Pt K, L; Sn K]*. Wir konnten diese Ergebnisse in einigen weiteren Fällen bestätigen. In Fig. 7 sind theoretische Absorptionskurven K für die Fe K-Strahlung eingetragen $\left[\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{\mathrm{Al}} = 88{,}5^{**}\right]$; sie nehmen die Beobachtungspunkte, soweit sie nicht innerhalb der Reichweite der an der Versuchssubstanz reflektierten α-Teilchen liegen, befriedigend auf. Der entsprechende Versuch mit Zn hatte dasselbe Resultat $\left[\text{Fig. 8; theoretisch } \left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{\mathrm{Al}} = 39{,}4^{**}\right]^{***}$.

---

* E. Rutherford und H. Richardson, Phil. Mag. **25**, 722, 1913; J. Chadwick und A. S. Russell, Proc. Roy. Soc. **88**, 217, 1913; A. S. Russell und J. Chadwick; Phil. Mag. **27**, 112, 1914; F. P. Slater, ebenda **42**, 904, 1921.

** C. G. Barkla, Jahrb. d. Rad. und Elektr. **8**, 471, 1911.

*** Die Intensitäten bei Zn sind nicht mit denen bei den anderen Substanzen vergleichbar, da aus äußeren Gründen ein anderes Zählerfenster aus Kupfer benutzt wurde.

Weniger sicher ist die Deutung der in Al erregten Strahlung. Der einzige bisher vorliegende Wert für den Absorptionskoeffizienten der Al *K*-Strahlung rührt von Whiddington her, nämlich $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{Al} = 580$*. Die hiermit berechnete Absorptionskurve (*K* in Fig. 4) weicht stark von der beobachteten ab (gestrichelte Kurve in Fig. 4); aus den Messungen ergibt sich $\frac{\mu}{\varrho} = 340$. Sieht man Whiddingtons Wert als einigermaßen genau an, und nimmt man ferner an, daß unsere Strahlung nahezu homogen ist, so würde folgen, daß sie überhaupt nicht auf der langwelligen Seite der Al *K*-Kante liegen könnte, sondern auf der kurzwelligen Seite, und dann würde sich nach bekannten Formeln eine mittlere Wellenlänge von nur 2,8 Å ergeben statt Al $K\,\alpha = 8{,}3$ Å. Versuche über die Absorption in Nickel schienen wenig hierfür zu sprechen; jedoch bleibt die Möglichkeit offen, daß außer der wahrscheinlich vorhandenen Al *K*-Strahlung noch eine zweite kurzwelligere Strahlung erregt wird**.

Beim Kohlenstoff konnte keine sekundäre Röntgenstrahlung gefunden werden, denn die Ergebnisse für den Argon- und Wasserstoffzähler stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit überein (gestrichelte Kurve in Fig. 5). In der Tat ist die C *K*-Strahlung so weich, daß sie schon im Zählerfenster völlig absorbiert werden mußte.

Beim Beryllium konnten ebensowenig wie beim Kohlenstoff Röntgenstrahlen erwartet werden. Zwar zeigten sich Andeutungen einer weichen Röntgenstrahlung (gestrichelte Kurve in Fig. 6), doch ist diese vermutlich auf höheratomige Verunreinigungen des Berylliums zurückzuführen (Fluor *K*?).

Entsprechende Versuche mit Gold ergaben eine verhältnismäßig schwache Röntgenstrahlung. Da das Polonium auf Gold niedergeschlagen war, mußte diese Strahlung auch schon vom Präparat selbst ausgehen, sie konnte daher bequemer mit der weiter unten beschriebenen „Vorwärts"-Anordnung untersucht werden (Ziffer 10). Das Ergebnis zeigt Fig. 9. Die ausgezogene Kurve ist die theoretische für Gold-*L*-Strahlung

---

* R. Whiddington, Proc. Roy. Soc. **85**, 116, 1911.

** Mit einer merklichen Bremsstrahlung ist wohl wegen der großen Masse des α-Teilchens im Gegensatz zu den Kathodenstrahlen nicht zu rechnen. — Anm. b. d. Korr.: E. Jönsson gibt in seiner kürzlich erschienenen Dissertation (Uppsala) für die Al $K\,\alpha$-Strahlung an: $(\mu/\varrho)_{Al} = 344$, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit unserem Wert. Damit ist die Unstimmigkeit beseitigt.

$\left[\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{Al} = 21{,}6^*\right]$; die Übereinstimmung läßt wiederum keinen Zweifel über den Ursprung der Strahlung.

7. Die reflektierten α-Strahlen. Nachdem die starke Abhängigkeit der Meßergebnisse von der Gasfüllung des Zählers ihre Aufklärung gefunden hat, können wir uns im folgenden auf die Betrachtung der mit dem Wasserstoffzähler erhaltenen Absorptionskurven beschränken. Bei diesen ist der Einfluß der sekundären Röntgenstrahlung offenbar nur sehr klein. Diese Kurven (• in Fig. 4 bis 7) zeigen bei kurzen Reichweiten im allgemeinen eine erhebliche, jedoch rasch abnehmende Strahlungsintensität. Dieser Teil der Kurven ist im wesentlichen auf reflektierte α-Teilchen zurückzuführen, wie eine etwas umständliche Diskussion zeigt.

Man hat auszugehen von dem Elementarprozeß der Einzelstreuung wie er sich nach der auf dem Coulombschen Wechselwirkungsgesetz beruhenden Rutherford-Darwinschen Theorie unter Berücksichtigung der Mitbewegung des streuenden Atomkernes darstellt**. Es möge bezeichnen:

$\alpha = \frac{m}{M}$ das Massenverhältnis von α-Teilchen zu Atomkern,

Z die Ordnungszahl der zerstreuenden Substanz,

N die Zahl der Atome pro cm³ der zerstreuenden Substanz,

ε die Elementarladung,

v_a, v die Geschwindigkeit des α-Teilchens vor und nach dem Streuprozeß,

$\varkappa = \frac{R}{R_a} = \left(\frac{v}{v_a}\right)^3$ das Verhältnis der Reichweiten nach und vor dem Stoß, die Reichweiten in Zentimetern Luft gerechnet,

$\pi - \vartheta$ die Ablenkung des Teilchens.

An Hand bekannter Formeln ergibt sich

$$\varkappa^{2/3} = \frac{1 - \alpha^2 (2 \sin^2 \vartheta - 1) - 2\alpha \cos\vartheta \sqrt{1 - \alpha^2 \sin^2 \vartheta}}{(1+\alpha)^2}. \qquad (1)$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen auf dem Wegelement dX in das Raumwinkelelement $d\Omega$ hineingestreut wird, ist

$$w_x dX d\Omega = \frac{N dX d\Omega}{\sqrt{1 - \alpha^2 \sin^2\vartheta}\left(\sqrt{1 - \alpha^2 \sin^2\vartheta} + \cos\vartheta\right)^2}\left[\frac{2 Z \varepsilon^2}{m v_a^2}(1 - \alpha^2)\right]^2. \qquad (2)$$

* J. C. Chapman, Proc. Roy. Soc. **86**, 445, 1912. — Slater (a. a. O.) fand $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{Al} = 21{,}0$.

** Vgl. etwa Handb. d. Phys. XXIV, S. 3, 1927.

Es möge nun ein paralleles α-Strahlenbündel auf eine ebene, unendlich dicke Platte unter einem Winkel φ gegen die Plattennormale auffallen. Wir fragen nach der Absorptionskurve derjenigen Strahlung, welche die Platte in einer gegebenen Richtung wieder verläßt; die Austrittsrichtung sei beschrieben durch das Supplement ϑ des Streuwinkels und den Winkel ψ, welchen sie mit der Plattennormale bildet (Fig. 10). Ein Teilchen von der Anfangsreichweite R_0 werde im Innern der Platte abgebremst, bis seine Reichweite nur noch R_a beträgt, und hierauf abgelenkt; nach der Ablenkung legt es in der Platte eine Strecke vom Luftäquivalent

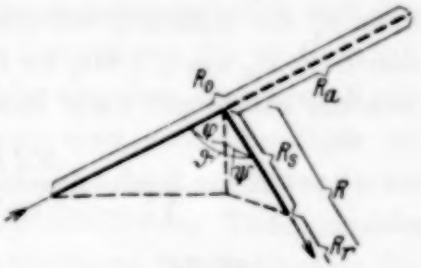


Fig. 10.
Reflexion der α-Teilchen.

$$R_s = (R_0 - R_a)\cos\varphi/\cos\psi$$

zurück, ehe es austritt. Bezeichnet nun R_r die Restreichweite, mit der das Teilchen aus der Platte austritt, so ist

$$R_r = R - R_s = \varkappa R_a - (R_0 - R_a)\cos\varphi/\cos\psi$$

oder

$$R_a = \frac{R_r\cos\psi + R_0\cos\varphi}{\varkappa\cos\psi + \cos\varphi}, \tag{3}$$

worin $\varkappa$ durch Gleichung (1) gegeben ist. Dies besagt, daß die Teilchen welche die Platte mit einer Restreichweite $> R_r$ verlassen, gleichzeitig diejenigen sind, welche in der Platte gestreut wurden, bevor ihre Reichweite auf R_a herabgesunken war. Die Wahrscheinlichkeit für ein Teilchen, daß dies geschieht, ist

$$w\,d\Omega = d\Omega\int_{R_a^*}^{R_0^*} w_x\,dX,$$

wenn R^* die wahre Reichweite in der Versuchssubstanz bezeichnet, welche der Luftreichweite R entspricht. Das auszuwertende Integral schreiben wir

$$J = \int_{R_a^*}^{R_0^*}\frac{dX}{v_a^4}.$$

Rechnet man X ebenfalls vom Ende der Reichweite ab, so gilt angenähert

$$X = C v_a^3,$$

wo C eine Materialkonstante ist. Dieser Ansatz ist zwar für andere Substanzen als Luft nicht ganz korrekt, aber er ist nötig, um die Rechnung in einigermaßen vernünftigen Grenzen zu halten. Damit wird

$$J = 3\,C^{4/3}\,\{R_a^{*\,-1/3} - R_o^{*\,-1/3}\} = \frac{3\,R_o^*}{v_o^4}\left(\sqrt[3]{\frac{R_o}{R_a}} - 1\right),$$

wenn v_0 die Anfangsgeschwindigkeit der α-Strahlen bezeichnet. Trägt man noch R_a aus (3) ein, so folgt als Wahrscheinlichkeit, daß ein α-Teilchen die Platte mit einer Reichweite $> R_r$ wieder verläßt,

$$\left.\begin{aligned} w\,d\,\Omega = {} & \frac{N\,d\,\Omega}{\sqrt{1-\alpha^2\sin^2\vartheta}\,\left(\sqrt{1-\alpha^2\sin^2\vartheta}+\cos\vartheta\right)^2} \\ & \left[\frac{2\,Z\,\varepsilon^2}{m}\,(1-\alpha^2)\right]^2 \frac{3\,R_o^*}{v_o^4}\left[\sqrt[3]{\frac{\varkappa\cos\psi+\cos\varphi}{R_r\cos\psi/R_o+\cos\varphi}}-1\right]\end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

Die Werte von N und R_o^* sind bekannt. Die maximale Reichweite der reflektierten α-Strahlen, entsprechend $w = 0$, beträgt natürlich $R_r = \varkappa R_o$.

Durch graphische Integration mittels des Ausdruckes (4) über die Flächen des Zählers, der Versuchssubstanz und des Präparates wurden die in Fig. 4, 5 und 7 eingetragenen Kurven „α“ erhalten. Die gestrichelten Kurven in Fig. 7 stellen die Überlagerung der Kurve α über die Kurve K dar. Für Beryllium wurde diese Berechnung nicht durchgeführt, da in diesem Falle praktisch nur außerhalb der Maximalreichweite gemessen wurde.

Beim Al und Fe gehen die theoretischen Kurven so gut durch die Beobachtungspunkte wie man nur irgend erwarten kann, so daß sich die hier gemessenen Intensitäten praktisch allein durch reflektierte α-Strahlen erklären lassen.

Beim Kohlenstoff dagegen liegen die Beobachtungspunkte rund 10mal höher als die Kurve. Hier ist jedoch zu beachten, daß die Voraussetzungen der Rutherfordschen Zerstreuungstheorie sicher nicht mehr erfüllt sind; das α-Teilchen kommt so dicht an den Kern heran, daß das Coulombsche Gesetz nicht mehr anwendbar ist. Nach Rutherford und Chadwick* beträgt die kritische Entfernung, bei welcher dies eintritt, bei Aluminium und Magnesium etwa 10^{-12} cm; bei den übrigen leichteren Elementen dürfte sie nicht sehr davon verschieden sein. Berechnet man den Perihelabstand bei einem Ablenkungs-

* E. Rutherford und J. Chadwick, Phil. Mag. **50**, 889, 1925.

winkel von $\pi - \vartheta = 127^0$, wie er dem Mittelstrahl entspricht, so findet man in der Tat für

$$\begin{aligned} &\text{C}: \ 4{,}4 \cdot 10^{-13}\ \text{cm}, \\ &\text{Al}: \ 8{,}5 \cdot 10^{-13}\ \text{cm}, \\ &\text{Fe}: 16{,}2 \cdot 10^{-13}\ \text{cm}. \end{aligned}$$

Daß etwa höheratomige Verunreinigungen des Graphits diese Teilchengruppe erzeugen sollten, ist schon deshalb sehr unwahrscheinlich, weil ihre Maximalreichweite wenigstens ungefähr die theoretische für an C reflektierte α-Teilchen ist (diese ist ja unabhängig von dem speziellen Kraftgesetz zwischen Kern und α-Teilchen, solange man elastische Stöße annimmt). Die bisher beobachteten Abweichungen von der Rutherfordschen Streutheorie sind allerdings stets im Sinne kleinerer Teilchenzahlen gefunden worden, doch scheinen schon diese früheren Beobachtungen darauf hinzuweisen, daß bei sehr kleinem Perihelabstand auch das umgekehrte eintreten kann*.

8. Die Ausbeuten an Atomtrümmern. Für die weitere Diskussion rechnen wir nun so, als ob in den mit Wasserstoffzähler bestimmten Intensitäten keine Röntgenstrahlen mehr enthalten wären. Dann bedeuten die Intensitäten, welche außerhalb der Reichweite der reflektierten α-Teilchen gefunden wurden, obere Grenzen für die Zahl der Atomtrümmer. Man ersieht schon aus den Figuren, daß diese Zahlen in allen Fällen so klein sind, daß sie nur mit erheblicher Ungenauigkeit bestimmt werden konnten. Um auf die Ausbeuten an Atomtrümmern zu schließen, machen wir die übliche Annahme, daß die in der Versuchssubstanz ausgelösten Atomtrümmer gleichmäßig über alle Richtungen verteilt sind (genaueres über die Richtungsverteilung ist ja nicht bekannt), und vernachlässigen die geringe Absorption der Atomtrümmer bei ihrem Austritt aus der Versuchssubstanz selbst. Dann läßt sich durch Umrechnung auf den Raumwinkel 4π für jede benutzte Absorptionsdicke die Ausbeute an solchen Atomtrümmern berechnen, deren Reichweite das betreffende Luftäquivalent überschreitet. Hierzu ist noch eine Reihe von etwas umständlichen Mittelungen vorzunehmen, nämlich über die drei Flächen des Präparates, der Versuchsschicht und der Zähleröffnung; die teilweise Schattenwirkung der Blende B (Fig. 3) ist dabei natürlich zu berücksichtigen. Es zeigt sich, daß man mit den geometrischen Verhältnissen des Mittelstrahles rechnen kann, wenn man

* E. Rutherford und J. Chadwick, a. a. O. Fig. 5 und 6. Auch theoretische Betrachtungen von Debye und Hardmeier lassen ein ähnliches Verhalten erwarten; W. Hardmeier, Phys. ZS. **27**, 547, 1926; **28**, 181, 1927.

für die Fläche der Versuchssubstanz einen „wirksamen Radius“ von 6,5 mm ansetzt, das ist ein auch von vornherein plausibel erscheinender Wert. So ergibt sich, daß in der Darstellung der Fig. 4 bis 7 ein Ausschlag pro Minute eine Ausbeute von 1,4 Atomtrümmern pro 10^6 auffallender α-Teilchen bedeuten würde, wenn der Zähler auf alle eintretenden H-Teilchen ansprechen würde. Berücksichtigt man noch die Empfindlichkeit des Zählers, welcher nach Ziffer 3 nur 0,66 statt 1 beträgt, so ergibt sich, daß 1 Ausschlag/min einer Ausbeute von $2{,}1/10^6$ entspricht. Wir stellen jetzt sogleich unsere Ergebnisse mit den von anderen Seiten gefundenen zusammen.

Aluminium. Rutherford und Chadwick*, die ausschließlich nach der Szintillationsmethode arbeiteten, geben an, daß die α-Strahlen des RaC (Reichweite 7 cm) in einer Al-Schicht von 0,5 cm Luftäquivalent 1 H-Teilchen pro 10^6 α-Teilchen erzeugen. Ferner sollen α-Strahlen von weniger als 3 cm Reichweite nicht mehr zertrümmerungsfähig sein. Nimmt man an, daß oberhalb 3 cm die Zertrümmerungsfähigkeit pro Zentimeter α-Reichweite konstant ist, so müßten die α-Strahlen des Po (Reichweite 4 cm) insgesamt 2 H-Teilchen pro 10^6 α-Teilchen erzeugen; diese Zahl dürfte als obere Grenze anzusehen sein. Da die H-Teilchen sämtlich Reichweiten $\leqq 9$ cm haben sollen, sollte der Wert konstant sein über einen Absorptionsbereich von 0 bis 9 cm Luftäquivalent.

Dagegen findet E. A. W. Schmidt** in Wien nach der Szintillationsmethode mit Po-Strahlen eine Gesamtausbeute von 150 bis $200/10^6$ bei der Absorption Null. Bei einer Absorption von 4 cm Luftäquivalent soll noch etwa $^1/_3$ des Anfangswertes vorhanden sein***, d. h. mindestens $50/10^6$; von hier ab soll die Zahl nur schwach mit wachsender Absorptionsdicke abnehmen. Nach der Wilsonschen Nebelmethode findet Holoubek**** in Wien, ebenfalls mit Po-Strahlen, bei 1,7 bis 2,4 cm Luftäquivalent 27,3 bis $31{,}8/10^6$.

Da somit Übereinstimmung wenigstens darin besteht, daß zwischen 4 und 8 cm Luftabsorption die Ausbeute sich nicht stark ändert, geben wir das Mittel aus unseren in diesem Bereich liegenden Messungen; es beträgt $2{,}4 \pm 1{,}5/10^6$. Eine weitere, verhältnismäßig ausgedehnte Zählreihe, welche sich auf einen einzelnen Punkt, nämlich 5 cm Absorption

---

* E. Rutherford und J. Chadwick, Proc. Phys. Soc. **36**, 417, 1924.
** E. A. W. Schmidt, ZS. f. Phys. **42**, 734, 1927.
*** Ebenda S. 730, Fig. 3, Kurve *A*.
**** R. Holoubek, ebenda S. 716f.

bezog, ergab $0{,}7 \pm 0{,}3/10^6$; als Fehler ist der theoretische mittlere Fehler angegeben.

Kohlenstoff. In Cambridge erwies sich Kohlenstoff als nicht merklich zertrümmerbar. Nach Rutherford und Chadwick* beträgt mit RaC-Strahlen voller Geschwindigkeit die Ausbeute an Atomtrümmern bei 2,6 cm Luftabsorption sicher weniger als $^1/_{10}$, nach Chadwick** bei 4 cm Luftabsorption weniger als $^1/_{40}$ derjenigen, welche diese Forscher bei Aluminium gefunden. Dies bedeutet jedenfalls sicher eine Totalausbeute $< 1/10^6$ mit den verhältnismäßig schnellen RaC-Strahlen.

Pettersson*** dagegen fand mit RaC-Strahlen Totalausbeuten bis zu $120/10^6$. Mit den langsameren Po-Strahlen soll die Totalausbeute nach Pettersson noch etwa $55/10^6$ betragen; die Atomtrümmer sollen dabei bis 3,8 cm Luft reichen. Holoubek**** ermittelte nach der Wilsonmethode mit Po-Strahlen bei 1,4 cm Luftabsorption eine Ausbeute von 16 bis $19/10^6$.

Nach unseren Versuchen kann die Ausbeute bei derselben Absorptionsdicke von 1,4 cm Luft nicht mehr als etwa $2/10^6$ betragen.

Beryllium erwies sich in Cambridge ebenfalls nicht als sicher zertrümmerbar. Mit voll ausgenutzten RaC-Strahlen ist nach Chadwick† bei 4,3 cm Luftäquivalent die Ausbeute kleiner als $^1/_{40}$ der bei Al gefundenen, d. h. jedenfalls $< 0{,}2/10^6$. Bei 2,6 cm Luftabsorption haben Rutherford und Chadwick†† einige wenige Szintillationen beobachtet; diese rührten vermutlich von höheratomigen Verunreinigungen des Berylliums her.

Nach Pettersson††† soll Be mit voll ausgenutzten RaC-Strahlen 0,6 bis 0,8 mal so viel Atomtrümmer geben wie sie bei Kohlenstoff fanden. Mit den langsameren Po-Strahlen fand Holoubek†††† nach der Wilsonmethode bei 1,8 cm Luftabsorption noch eine Ausbeute von $17/10^6$.

Unsere Versuche wurden sehr beeinträchtigt durch die höheratomigen Verunreinigungen des Berylliums. Diese betrugen laut Analyse mindestens 1 % und machten sich auch durch sekundäre Röntgenstrahlen be-

---

* E. Rutherford und J. Chadwick, Proc. Phys. Soc. **36**, 417, 1924.
** J. Chadwick, Phil. Mag. **11**, 1056, 1926.
*** H. Pettersson, ZS. f. Phys. **42**, 679, 1927.
**** R. Holoubek, a. a. O.
† J. Chadwick, a. a. O.
†† E. Rutherford und J. Chadwick, a. a O.
††† H. Pettersson, ZS. f. Phys. **42**, 687, 1927.
†††† R. Holoubek, a. a. O.

merkbar (Ziffer 6). Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Verunreinigungen reflektierte α-Strahlen von größerer Reichweite hervorriefen, welche die H-Strahlenintensitäten zum mindesten zu groß erscheinen ließen. Aber selbst, wenn man hiervon absieht, erscheint unser Mittelwert ($4/10^6$ bei nur 0,5 bis 1,1 cm) sehr schwer vereinbar mit den Angaben der Wiener Forscher.

Eisen ist nach Rutherford und Chadwick* nicht zertrümmerbar.

Nach Stetter** in Wien dagegen soll Eisen mit RaC-Strahlen mindestens doppelt so viel H-Teilchen geben wie Aluminium. Holoubek*** fand mit Po-Strahlen nach der Wilsonmethode bei 4,1 cm Luftabsorption eine Ausbeute von $22{,}5/10^6$.

Unsere Versuche ergaben außerhalb der Reichweite der reflektierten α-Strahlen wiederum keine Ausbeute, die $> 2/10^6$ wäre (Fig. 7).

In allen vier Fällen sprechen also unsere Ergebnisse zugunsten der Cambridger Forscher und sind, wie wir glauben, mit den in Wien gefundenen Resultaten in keiner Weise vereinbar. Beispielsweise hätte oberhalb 3 cm Luftabsorption die Absorptionskurve der Al-Atomtrümmer nach den Angaben von Schmidt**** noch weit über derjenigen liegen müssen, welche wir mit dem Argonzähler gewonnen haben (Fig. 4).

Innerhalb der Reichweite der reflektierten α-Strahlen können zwar keine so direkten Schlüsse gezogen werden, doch weist die gute Annäherung der beobachteten Intensitäten an die theoretischen α-Intensitäten stark darauf hin, daß in diesen Absorptionsbereichen die Ausbeuten an Atomtrümmern jedenfalls nicht viel größer sein können als die oben angeführten Werte. Allenfalls könnte man daran denken, die bereits Ziffer 7 besprochene Abweichung beim Kohlenstoff auf Atomtrümmer zu schieben; jedoch abgesehen davon, daß hiermit der Widerspruch mit den Wiener Ergebnissen nicht beseitigt wäre, scheint uns auch die oben gegebene Deutung dieser Abweichung viel einleuchtender.

9. Zertrümmerungsversuche nach der Vorwärtsmethode. Zur Ergänzung der vorliegenden Versuche und der früher mitgeteilten Vorversuche† über Atomzertrümmerung wurden noch einige Absorptionskurven nach der „Vorwärtsmethode“ aufgenommen. Bei dieser Methode

* E. Rutherford und J. Chadwick, a. a. O.
** G. Stetter, ZS. f. Phys. **42**, 741, 1927.
*** R. Holoubek, a. a. O.
**** E. A. W. Schmidt, a. a. O.
† W. Bothe und H. Fränz, a. a. O.

lassen sich die Intensitätsverhältnisse günstiger gestalten, allerdings kann auch nur bei höheren Absorptionen im H-Strahlenbündel gemessen werden.

Die in Fig. 11 dargestellte Versuchsanordnung unterscheidet sich von der bei den Vorversuchen benutzten in zwei Punkten. Erstens ist der Abstand des Zählers *Z* von der Substanzfolie *V* wesentlich größer gewählt worden, damit die Absorptionskurven nicht mehr durch allzu schrägen Strahlengang verzerrt erscheinen. Zweitens war es nötig, um radioaktive Infektion der empfindlichen Teile (Verschlußfolie *F* des Zählers, Absorptionsfolienrad *R*) durch das starke Po-Präparat zu verhindern, diese Teile durch die Büchse *B* nach außen dicht abzuschließen; die Büchse kommunizierte mit dem Zähler. Die Substanzen *V* wurden auf eine eingekittete Kupferfolie *K* von 6×10 mm freier Fläche und von 4,4 cm Luftäquivalent aufgebracht. Zur Sicherheit wurde unter der Kupferfolie noch eine Silberfolie von 2,2 cm Luftäquivalent eingefügt, um etwaige Störungen durch Cu *K*-Strahlung ganz auszuschließen. Die eine Hälfte unseres Po-Präparates *P* wurde möglichst dicht über der Substanz angebracht. Der kleine Zwischenraum war nicht evakuiert, sondern mit Sauerstoff von Atmosphärendruck gefüllt, um das verhältnismäßig große Kupferfenster nicht zu stark zu beanspruchen.

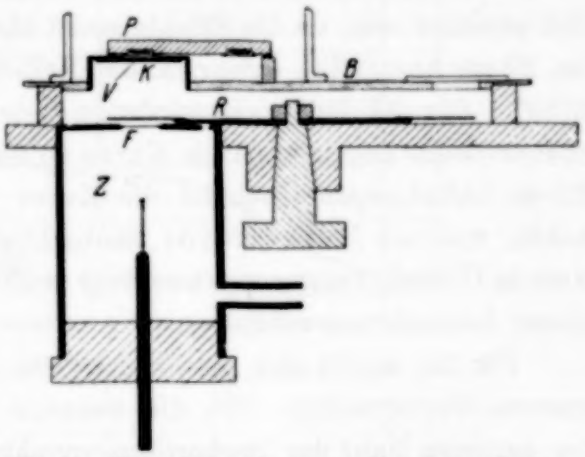


Fig. 11. Versuchsanordnung zur Vorwärtsmethode.

Alle Kurven wurden sowohl mit wasserstoff- wie luftgefüllter Apparatur aufgenommen; gelegentlich wurde auch Argonfüllung angewandt. Dabei zeigten sich keine weiteren Unterschiede, als in der etwas verschiedenen Zählerempfindlichkeit begründet waren. Dies zeigt, daß die Kupfer- und Silberfolien ausreichten, um etwa auftretende Röntgenstrahlen unschädlich zu machen, und daß die beobachteten Strahlen wirklich Korpuskularstrahlen waren. Es wurde schließlich den Luftkurven der Vorzug gegeben, weil diese sämtlich mit derselben Zählerspitze gewonnen waren, und zwar war dies auch dieselbe Spitze, mit welcher die Empfindlichkeit des luftgefüllten Zählers zu 0,82 ermittelt worden war (Ziffer 3). Außerdem wurde bei den Luftkurven noch die Zählerempfindlichkeit ständig durch die γ-Strahlung eines an bestimmter Stelle aufgestellten

Radiumpräparates kontrolliert. Die Kurven für die früher als zertrümmerbar befundenen vier Elemente B, N, Mg, Al, sind in Fig. 12 wiedergegeben. Die Luftäquivalente der Substanzschichten betrugen bei B: 2,3; $(CN)_x$: 3,0; Mg: 1,6; Al: 1,5 cm. In den Kurven ist bereits die Nullkurve abgezogen, d. h. diejenige Kurve, welche bei unbedeckter Kupferfolie erhalten wurde. Als Ordinaten sind direkt die Ausbeuten an H-Teilchen pro 10^6 α-Teilchen aufgetragen; diese wurden aus den geometrischen Verhältnissen, der Zählerempfindlichkeit und der besonders gemessenen wirksamen Präparatstärke errechnet. Ein Ausschlag pro Minute entsprach einer Ausbeute von $0{,}21/10^6$; die Intensitätsverhältnisse sind also zehnmal günstiger als bei der Rückwärtsanordnung.

Beim Aluminium und Magnesium dürften die Absolutwerte ziemlich unsicher sein, da die Effekte meist kleiner als der „Nulleffekt" waren; bei 10 cm Absorption entsprach der Nulleffekt, auf Ausbeute umgerechnet, $2/10^6$. Für Al läßt sich wiederum wie auch früher keine bestimmte H-Reichweite angeben, da die Kurve zu flach verläuft. In der Gegend von 10 cm Luftabsorption scheint die Kurve nur eine schwache Neigung zu haben, was mit Rutherfords Beobachtung einer Minimalreichweite von 9 cm in Übereinstimmung wäre; doch wollen wir hierin keine Bestätigung dieser Beobachtung erblicken.

Für Mg ergibt sich eine Reichweite von rund 13 cm, genau wie bei unseren Vorversuchen. Ob die konvexe Kurvenform reell ist, mag bei der geringen Zahl der Beobachtungspunkte dahingestellt bleiben.

Für Paracyan $(CN)_x$ ergibt sich eine Reichweite der H-Teilchen von 17 cm (die Vorversuche hatten 16 cm ergeben).

Am interessantesten ist die Kurve für Bor. Die komplizierte Form dieser Kurve kann bei weitem nicht durch zufällige statistische Schwankungen erklärt werden und wurde bei insgesamt sechs Einzelversuchen stets wiedergefunden. Auch daß der erste stark abfallende Teil etwa auf Verunreinigungen des Bors zurückzuführen wäre, muß als höchst unwahrscheinlich gelten, da diese Verunreinigungen nach Angabe von Kahlbaum nur wenige Prozente ausmachten. Stickstoff kommt daher nicht in Frage, wie der Vergleich mit der Paracyankurve zeigt. Wasserstoff (etwa als Borsäure) hätte bei dem vorgenommenen ausgiebigen Glühen des Bors ausgetrieben werden müssen. Da aber das Glühen keinen merklichen Einfluß auf die Kurvenform hatte, muß schon der ursprüngliche Wasserstoffgehalt der Substanz sehr gering gewesen sein. Man muß also aus der Kurvenform schließen, daß die Reichweitenverteilung der Atomtrümmer eine Lücke aufweist. Man findet nämlich die Häufigkeits-

verteilung der Reichweiten durch Differentiation der Absorptionskurve; sie ist in Fig. 13 schematisch dargestellt. Sie zeigt, daß mindestens zwei Gruppen von Atomtrümmern auftreten, deren maximale Reichweiten ungefähr 20 und 32 cm betragen dürften (die Vorversuche hatten nur ergeben, daß Reichweiten > 20 cm auftreten). Es ist wohl zu vermuten, daß bei besseren geometrischen Bedingungen und dünnerer Substanzschicht die beiden Gruppen noch weiter getrennt erscheinen würden. Jedenfalls

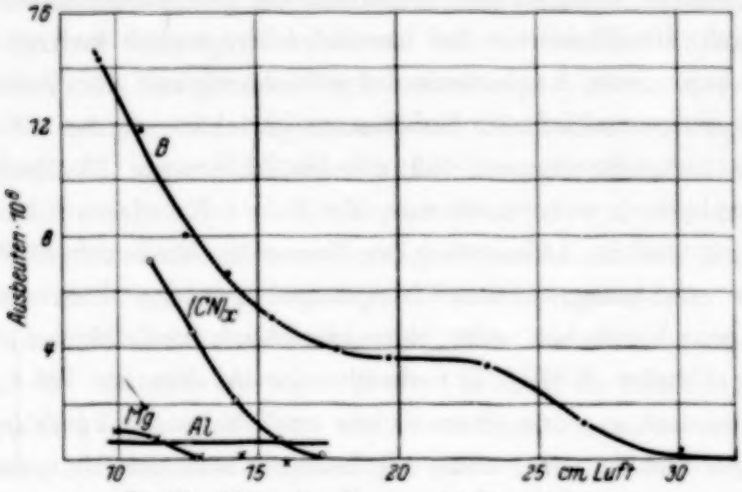


Fig. 12. Absorptionskurven von Atomtrümmern.

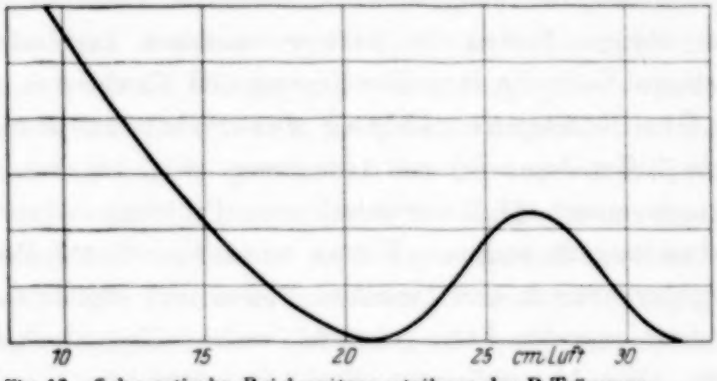


Fig. 13. Schematische Reichweitenverteilung der B-Trümmer.

weist die längere Gruppe sehr deutlich auf das Bestehen einer Minimalreichweite für die Atomtrümmer hin, wie sie von Rutherford und Chadwick* beim Aluminium und Schwefel beobachtet, von den Wiener Forschern aber bestritten wurde. Zur Deutung dieser beiden Gruppen bietet sich wohl zunächst die Annahme dar, daß sie den beiden Isotopen zugehören, aus welchen das Element Bor besteht. Immerhin ist noch eine Reihe anderer Möglichkeiten vorhanden, welche nicht ohne weiteres

* E. Rutherford und J. Chadwick, a. a. O.

von der Hand zu weisen sind, deren Diskussion aber noch nicht zweckmäßig erscheint.

Zu den früher von uns nach der Vorwärtsmethode ausgeführten Vorversuchen (a. a. O.) ist hier nachzutragen, daß diese zwar die Zertrümmerbarkeit der erwähnten vier Elemente erweisen und Aufschlüsse über die Reichweiten der Atomtrümmer liefern konnten, jedoch von den Ausbeuteverhältnissen aus mehrfachen Gründen kein richtiges Bild geben konnten. Abgesehen von der mangelhaften Definition der geometrischen Bedingungen, welche durch die Kleinheit des benutzten Präparates bedingt war, war auch kein besonderes Augenmerk auf Gleichartigkeit der Versuchsbedingungen bei den verschiedenen Substanzen gerichtet worden. Ferner aber stellte sich nunmehr heraus, daß die im Al erregte Röntgenstrahlung, welche damals noch unbekannt war, die Kurve für dieses Element beeinflußt hatte, so daß im Anfangsteil der Kurve die Ausbeuten dort erheblich übertrieben erschienen. Diese Al-Röntgenstrahlung kam bei unseren gegenwärtigen Versuchen sehr charakteristisch zum Vorschein, sobald das Cu-Ag-Fenster K (Fig. 11) durch ein Al-Fenster ersetzt wurde. Ähnliches scheint in geringerem Grade auch beim Mg vorzuliegen. Bei allen übrigen damals untersuchten Substanzen war die Röntgenstrahlung, soweit vorhanden, sicher absorbiert durch die Cu- oder Ag-Unterlage, welche vorsichtshalber damals schon diesen Substanzen gegeben worden war. Im übrigen finden die dort gewonnenen Ergebnisse durch die gegenwärtigen Versuche ihre Bestätigung und Erweiterung.

10. Die Röntgenstrahlung des Poloniumpräparates. Die in voriger Ziffer beschriebene Anordnung (Fig. 11) konnte auch dazu dienen, nach einer möglicherweise vom Präparat selbst ausgehenden Röntgenstrahlung zu suchen. Hierzu wurde das Cu-Ag-Fenster K durch ein Al-Fenster ersetzt und zwischen dieses und das Präparat eine aus Graphitpulver gepreßte Folie gebracht, welche die α-Strahlen vollständig absorbierte, ohne Atomtrümmer oder Röntgenstrahlen auszusenden. Die mit dem Argonzähler gewonnene Kurve ist bereits in Ziffer 6 mitgeteilt worden (Fig. 9). Sie stimmt völlig überein mit der theoretischen Absorptionskurve der Gold-L-Strahlung, welche offenbar in der Unterlage des Poloniums erzeugt wird.

Russell und Chadwick* haben gefunden, daß das Element Polonium selbst eine weiche, magnetisch nicht ablenkbare Strahlung aussendet; ihr Absorptionskoeffizient in Al soll $\frac{\mu}{\varrho} = 215$ betragen. Die

* A. S. Russell und J. Chadwick, Phil. Mag. 27, 112, 1914.

Fig. 9 läßt eine solche Komponente in der Strahlung nicht erkennen, doch soll dieser Punkt noch näher untersucht werden.

11. Schlußbemerkungen. Im vorstehenden glauben wir erwiesen zu haben, daß der Spitzenzähler geeignet ist zur exakten Bestimmung von Ausbeuten bei der Zertrümmerung der Elemente, sofern Po-Präparate von etwa der zehnfachen Stärke des von uns benutzten zur Verfügung stehen. Man hat vielfach eingewandt, daß der Zähler wegen seiner Empfindlichkeit für γ-Strahlen keine sicheren Resultate liefern könne. Aus dem Obigen geht hervor, daß es verschiedene einfache und sichere Mittel gibt, um die in Frage kommenden γ-Strahlen von Korpuskularstrahlen zu trennen. Allen anderen Methoden überlegen ist die Zählermethode in ihrer Einfachheit und Beweglichkeit. Diese Eigenschaften und ihre grundsätzliche Verschiedenheit von den bisher angewandten Methoden ließen sie uns geeignet erscheinen zur Entscheidung der Unstimmigkeiten in den bisherigen Versuchsergebnissen.

Für die Szintillationsmethode wird stets der Vorzug in Anspruch genommen, daß sie von etwaigen β- und γ-Strahlen unabhängig machen soll, indem der Zinksulfidschirm auf diese Strahlen nicht mit diskreten Szintillationen, sondern mit einem allgemeinen diffusen Leuchten anspricht. Diese Ansicht scheint jedoch noch nicht sehr eingehend experimentell geprüft worden zu sein. Eine solche Prüfung dürfte besonders im Hinblick auf die in Wien benutzte sehr lichtstarke Optik nicht überflüssig sein, wie folgende einfache Überlegung zeigen mag. Der Primärvorgang bei der Lumineszenzerregung durch Korpuskularstrahlen besteht in der Ionisation. Man kann daher annehmen, daß die von einem Teilchen erzeugte Lichtmenge ungefähr proportional der Zahl der erzeugten Ionen ist, wie es in beschränktem Bereich auch experimentell erwiesen scheint*. Weiter ist die erzeugte Ionenzahl in weiten Grenzen unabhängig von der Natur und Geschwindigkeit des Teilchens und proportional der absorbierten Energie. Nun hat z. B. Rutherford** noch Szintillationen beobachten können, welche durch α-Teilchen von der Energie 180000 *e*-Volt erzeugt wurden (die Geschwindigkeit betrug 0,15 derjenigen der RaC-Strahlen). Dabei scheint kein besonders lichtstarkes Mikroskop benutzt worden zu sein. Es wäre daher vielleicht nicht zu verwundern, wenn mit der extrem lichtstarken Optik, welche von den Wiener Forschern benutzt wurde, mit besonders ausgewähltem Zinksulfid und unter besonders

* B. Karlik, Wien. Ber. **136**, 531, 1927; vgl. hierzu auch schon E. Rutherford, Proc. Roy. Soc. **83**, 561, 1910.

** E. Rutherford, Phil. Mag. **47**, 277, 1924.

günstigen subjektiven Beobachtungsbedingungen noch Szintillationen zur Beobachtung kämen, welche von einzelnen Elektronen von einigen 10^4 Volt erzeugt werden, denn solche Elektronen werden in einem normalen Szintillationsschirm praktisch vollständig absorbiert. Nicht viel ungünstiger liegen wohl die Verhältnisse für schnellere β-Strahlen, welche nicht vollständig im Schirm absorbiert werden. Die oben angegebene Energie von 180000 Volt entspricht nämlich einer Ionenzahl von 5000 (ein Ionenpaar für je 35 Volt). Diese Ionenzahl wird selbst von den schnellsten Elektronen auf einer Strecke von nicht mehr als 120 cm Luft erzeugt, das ist in der Größenordnung nicht allzuviel mehr als einem dickeren Zinksulfidschirm entspricht, wobei noch die Zerstreuung der β-Strahlen in der Schicht zu berücksichtigen ist.

Bei den Zertrümmerungsversuchen bestehen ziemlich viel Möglichkeiten, daß Elektronen den Schirm treffen: Rückdiffusion oder Auslösung von β-Strahlen an Apparateteilen, Auslösung im Szintillationsschirm selbst durch γ-Strahlen oder durch sekundäre Röntgenstrahlen aus der Versuchssubstanz. Dabei ist noch zu beachten, daß unter Umständen nur ein sehr geringer Bruchteil der den Schirm treffenden Elektronen zur Beobachtung zu kommen braucht, um die Versuchsergebnisse schon stark zu fälschen. Schließlich können auch statistische Häufungen von Elektronen dazu beitragen, daß die an einer Stelle des Schirmes erzeugte Lichtmenge die Reizschwelle des Sehapparates überschreitet. So scheint von vornherein nicht die Möglichkeit abweisbar, daß Täuschungen entstehen, wenn man auf diesen Punkt nicht besonders achtet. Aber natürlich kann nur durch besondere Versuche entschieden werden, ob die abweichenden Versuchsergebnisse der Wiener Forscher eine Erklärung in dieser Richtung finden können. Für die nach anderen Methoden in Wien erhaltenen Resultate müßte man jedenfalls nach anderen Erklärungsmöglichkeiten suchen.

Charlottenburg, den 18. April 1928.

Röntgenspektrographische Beobachtungen an Cellulose. IV.

Von **R. O. Herzog** und **W. Jancke** in Berlin-Dahlem.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 28. April 1928.)

Es werden Beobachtungen an Faserdiagrammen beschrieben, die mit monochromatisierter Strahlung aufgenommen sind. Hierbei wird gezeigt, daß bei Verwendung der bisher allgemein üblichen Versuchsanordnung Interferenzaufspaltungen auftreten können, die nicht reell sind.

Vor einiger Zeit wurde von H. W. Gonell* über Aufspaltungen und Überschneidungen von Interferenzen berichtet, die bei einigen Celluloseaufnahmen aufgetreten waren. Die Aufspaltung bzw. Überschneidung wurde hauptsächlich bei einer vertikalen Aufnahme an einer starken Interferenz auf der zweiten Schichtlinie $\left(\mathrm{II}_1, \text{ im Mittel } \sin\frac{\vartheta}{2} = 0{,}1779\right)$ beobachtet, ebenso, und zwar besonders stark bei einer schiefen Aufnahme, an dem starken diatropen Punkt IV_0 auf der vierten Schichtlinie. Diese Erscheinungen wurden bisher so gedeutet, daß entweder im Cellulosegitter Gitterstörungen vorhanden sind oder die Cellulose aus mehr als einer kristallisierten Substanz besteht.

Diese Aufspaltungen wurden neuerdings weiterhin untersucht, und es zeigte sich zunächst ganz allgemein, besonders deutlich jedoch bei Aufnahmen in naher Entfernung (etwa 2 cm), wenn man mit den üblichen Blenden (etwa 8 cm lang, 1,2 mm Blendenöffnung) arbeitet, daß sich nicht nur die genannten Punkte, sondern auch fast alle übrigen Schichtlinienpunkte aufspalten, sofern sie genügend intensiv sind und es sich nicht um Punkte auf dem Äquator selbst handelt (siehe Fig. 1). Zum Beispiel erscheint der Punkt IV_0 in zwei Paare von Interferenzen aufgespalten, denen folgende $\sin\frac{\vartheta}{2}$-Werte zukommen: Erstes Paar 0,306 und 0,290, zweites Paar 0,275 und 0,262.

Man kann nun zeigen, daß diese ganzen Aufspaltungen nichts mit der Struktur der Cellulose zu tun haben, sondern lediglich durch die spezielle Versuchsanordnung (Inhomogenität der Strahlung, Divergenz des benutzten Strahlenbündels) zustande kommen. Sorgt man dafür, daß die Strahlung streng monochromatisch ist (Reflexion an einem Calcit-

* H. W. Gonell, Röntgenspektrographische Beobachtungen an Cellulose. III. ZS. f. Phys. **25**, 118—120, 1924.

kristall), und vermeidet man eine Divergenz des Strahlenbündels, verwendet man also genau paralleles Licht, so verschwinden die Aufspaltungen und man erhält einen einzigen Diagrammpunkt.

Im einzelnen ergibt sich folgende Deutung der Aufspaltungen. Die benutzte Strahlung enthielt neben der K_α-Linie (Cu-Strahlung) noch die K_β-Linie. Das zweite Paar von Interferenzen rührt von dieser β-Strahlung her. Der Beweis dafür ergibt sich daraus, daß erstens das Verhältnis der $\sin\frac{\vartheta}{2}$-Werte des zweiten Paares genau dasselbe ist wie das der Wellenlängen von K_α und K_β; zweitens, daß auch das Intensitätsverhältnis mit dem aus anderen Versuchen bekannten übereinstimmt; drittens, daß bei filtrierter Strahlung mit Nickelfolie das zweite Paar fast völlig verschwindet, während das erste erhalten bleibt; viertens, daß bei Verwendung von monochromatischer, am Calcitkristall reflektierter Strahlung überhaupt nur das erste Paar beobachtet werden konnte.

Bezüglich der Aufspaltung in jedem Paar der Interferenzflecken kann folgendes gesagt werden. Bei den zuletzt genannten Aufnahmen mit an Calcit monochromatisierter Strahlung, die dann erst in die gewöhnliche Kamera gelangte, zeigte sich, daß von einer Aufspaltung selbst von IV_0 nichts mehr zu bemerken ist, sofern man das Ramiebündel in einer Ebene senkrecht zur spiegelnden Fläche des Calcits orientiert, da in dieser Richtung keine merkliche Divergenz des Strahlenbündels vorhanden ist (siehe Fig. 2). Bedeutend herabgemindert wird auch die Aufspaltung bei Verwendung einer engeren Blende von 0,6 mm Durchmesser. Der $\sin\frac{\vartheta}{2}$-Wert ist hier 0,2975 und stimmt genau überein mit dem Mittel 0,298, das sich aus den Aufspaltungswerten ergibt.

Analog liegen die Verhältnisse bei den Interferenzen am Äquator: Verwendet man ein dünnes Bündel als Objekt, so erhält man auf dem Äquator keine derartige Aufspaltung, verwendet man hingegen ein breites Plättchen aus parallelen Fasern, so zeigt sich auch am Äquator dieselbe Aufspaltung wie bei IV_0.

Die beobachteten Aufspaltungen sind also rein geometrischer Natur, nur in der Versuchsanordnung, nicht aber in der Substanz begründet. Welche Faktoren außer der Divergenz hier noch eine Rolle spielen — da es sich ja nicht um eine bloße Verbreiterung, sondern um eine wirkliche, auch durch das Photometer festgestellte Aufspaltung handelt —, sei hier nicht näher untersucht. Jedenfalls mahnen die geschilderten Er-

scheinungen ganz allgemein zur Vorsicht bei der Beurteilung von Aufspaltungen.

Um die Aufspaltung am Äquator besonders deutlich zu zeigen, wurde folgende Versuchsanordnung getroffen: Das Blendenrohr erhielt an Stelle

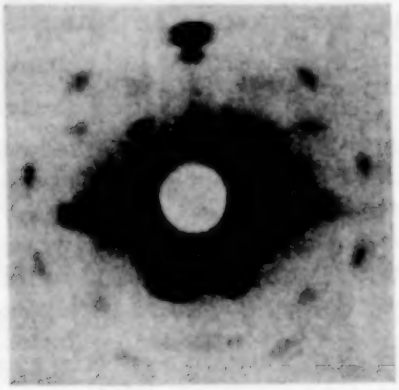


Fig. 1.
Faserbündel, $72^1/_2{}^0$ gegen Strahlrichtung geneigt. Blendenöffnung 1,2 mm Durchmesser. Gewöhnliche Strahlung ($K_\alpha + K_\beta$). Beobachtet wird besonders deutliche Aufspaltung des diatropen Punktes IV_0 sowie Auftreten der K_β-Komponenten.

Fig. 2.
Dieselbe Versuchsanordnung wie bei 1, jedoch aufgenommen mit an Calcit monochromatisierter Strahlung. Bündel in einer Ebene senkrecht zur spiegelnden Calcitfläche. Keine Aufspaltung des diatropen Punktes IV_0 mehr erkennbar, K_β-Komponenten fehlen.

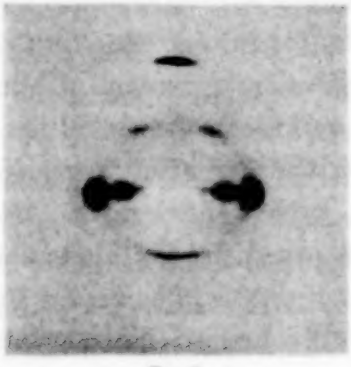


Fig. 3.
An Stelle eines Faserbündels schief gestelltes ($72^1/_2{}^0$) Faserplättchen. Schlitzblende (0,6 mm breit) mit an der Präparatseite aufgesetzter Kreisblende 1,2 mm Durchmesser. Faserrichtung senkrecht zum Schlitz. Strahlung mit Ni-Folie gefiltert. IV_0 ist nicht aufgespalten, dagegen besonders deutlich der äußere Äquatorpunkt.

von Kreisblenden an den Enden zwei einander parallele Schlitzblenden, 0,6 mm breit, auf der der Platte zugekehrten Seite wurde außerdem noch eine Kreisblende von 1,2 mm Durchmesser aufgesetzt. Stand das schräg gestellte Ramieplättchen (Einstellung auf die vierte Hyperbel) bezüglich

der Faserrichtung senkrecht zum Schlitz, so war IV_0 nicht aufgespalten, dagegen die Äquatorpunkte aufgespalten (siehe Fig. 3). (Bei Parallelstellung ist IV_0 aufgespalten, dagegen die Äquatorpunkte nicht.)

Bei der Auswertung des aufgespaltenen Cellulosefaserdiagramms muß man also sinngemäß so verfahren, daß von jedem Paar von Interferenzpunkten, welche von der K_α-Strahlung herrühren, der Mittelwert zu nehmen ist. Die aus diesen Punkten (Mittelwerten) auf Grund der Polanyischen Schichtlinienbeziehungen errechnete Identitätsperiode in Richtung der Achse c ist im Mittel $c = 10{,}35$ Å.-E. und stimmt mit der aus obigen IV_0-Mittelwerten berechneten Achse $c = 10{,}34$ bis $10{,}35$ Å.-E. genau überein.

Cellulose liefert also immer Faserdiagramme mit nur einfacher Faserstruktur, worin die Identitätsperiode in der Faserrichtung eindeutig festgelegt ist und den Wert 10,35 Å.-E. hat. Infolge Fortfallens der Aufspaltungen ist auch eine Diskussion über eine möglicherweise bedeutend größere Identitätsperiode in der Faserrichtung gegenstandslos.

Wenn in der Literatur gelegentlich etwas abweichende Werte angegeben sind, so liegt es daran, daß die Natur der Aufspaltungen noch nicht erkannt war und manchmal an Stelle des Mittelwertes der größere $\sin\frac{\vartheta}{2}$-Wert benutzt wurde.

Aus dieser Untersuchung ergibt sich für die Cellulose, daß röntgenanalytisch alle Merkmale fortfallen, die für das Vorhandensein einer zweiten kristallisierten Substanz sprechen. Ob außer den nur selten auftretenden, von Gonell vereinzelt festgestellten Überschneidungen noch andere, nicht erkannte Gitterstörungen vorhanden sind, läßt sich ohne besondere Untersuchung nicht entscheiden. Gegen diese Möglichkeit spricht die Tatsache, daß sämtliche Celluloseaufnahmen mit guter Faserstruktur, ganz gleich, aus welchen Pflanzen die Fasern stammen, keinerlei Abweichungen voneinander erkennen lassen (natürlich nur bezüglich der $\sin\frac{\vartheta}{2}$-Werte). Z. B. ergibt ein gemeinschaftliches Bündel von Ramie und Hanf ein ebensolch scharfes Diagramm wie jede dieser Faserarten allein.

Der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaften sind wir für die Unterstützung unserer Untersuchung zu großem Dank verpflichtet.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie.

Elementare Theorie magnetischer und elektrischer Eigenschaften der Metalle beim absoluten Nullpunkt der Temperatur.

Von **J. Frenkel** in Leningrad.

(Eingegangen am 30. März 1928.)

1. Es wird eine einfache Ableitung der Paulischen Formel für die von der Temperatur unabhängige paramagnetische Suszeptibilität der Metalle angegeben. Die Vereinfachung besteht darin, daß man sich von vornherein auf den absoluten Nullpunkt beschränkt, wobei die statistische Methode durch eine quasi-statische ersetzt wird. 2. Qualitative Überlegungen über das Wesen des Ferromagnetismus. 3. Berechnung der Austrittsarbeit der Metallelektronen auf Grund des Virialsatzes. 4. Einfache Ableitung der Voltaschen Potentialdifferenz zwischen zwei verschiedenen Metallen. 5. Theoretische Bestimmung der Dichte und der Kompressibilität durch Einführung der kinetischen Energie als Abstoßungsenergie.

Einleitung.

Der Grundgedanke der Pauli-Fermischen Gasstatistik, angewandt auf Metallelektronen, besteht bekanntlich in der Behauptung, daß in jeder Phasenzelle vom Inhalt h^3 sich höchstens zwei Elektronen befinden können — und dies nur in demjenigen Falle, daß ihre magnetischen Achsen entgegengerichtet sind. Wenn man sich dabei auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur beschränkt, so wird die Verteilung der Elektronen durch die zusätzliche Forderung bestimmt, daß die entsprechende Gesamtenergie den kleinstmöglichen Wert haben soll (bei höheren Temperaturen ist die Gesamtenergie durch die freie Energie zu ersetzen). Es folgt daraus, daß beim Fehlen magnetischer und elektrischer Kräfte alle Elektronen sich zu „magnetischen Ehepaaren“ vereinigen, und zwar in denjenigen Phasenzellen, die der kleinstmöglichen Energie entsprechen. Da die Gestalt der Phasenzellen willkürlich bleibt, so kann man sie auffassen als eine Kombination des Gesamtvolumens des Metalls V mit konzentrischen Kugelschalen im Impulsraum*. Die Anzahl Z_0 dieser Schalen ist gleich $\frac{1}{2} N$, wo N die Elektronenzahl bedeutet; ihre Dicke $\Delta p = m \Delta v$ ($m =$ Masse, $v =$ Geschwindigkeit) wird durch die Formel

$$4 \pi p^2 \Delta p = \frac{h^3}{V} \qquad (1)$$

* Vgl. meine Notiz über die Wellenmechanik der metallischen Leitfähigkeit, ZS. f. Phys. **47**, 819, 1928.

bestimmt und der Radius $p_0 = m v_0$ der äußersten Schale durch die Formel

$$\frac{4\pi}{3} p_0^3 = \frac{h^3}{V} Z_0. \tag{2}$$

Dies Bild ist vollkommen analog demjenigen, welches sich auf die Verteilung der Elektronen in einem Atom bezieht. Es entspricht dabei die innerste „K-Schale" des Atoms der zentralen „Ruhschale" ($p = 0$) des Metalls und die äußerste „Valenzschale" der obigen äußersten Impulsschale mit dem Radius p_0.

Für die Nullpunktsenergie der Metallelektronen ergibt sich auf diese Weise der Ausdruck

$$L_0 = \int_0^{p_0} \frac{1}{m} p^2 \cdot \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp = \frac{4\pi V}{5 m h^3} p_0^5$$

oder nach (2) in Verknüpfung mit $Z_0 = \frac{1}{2} N$:

$$L_0 = \frac{3}{10} \frac{N}{m} h^2 \left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3}. \tag{3}$$

§ 1. Paramagnetismus. Wir stellen uns nun vor, daß das Metall sich in einem schwachen äußeren Magnetfeld H befindet. Dann stellt (3) keinen Minimalwert der Gesamtenergie der Metallelektronen dar. Diese Energie läßt sich nämlich durch eine teilweise Orientierung der Elektronen parallel zum Felde weiter vermindern. Eine solche Orientierung ist aber mit einer „Scheidung" der Elektronenpaare verbunden, und zwar der äußeren „Ehepaare", denn dadurch wird die kleinstmögliche Zunahme der kinetischen Energie bedingt*. Wir können uns die folgende schematische Vorstellung von dem Magnetisierungsvorgang machen. Zunächst trennen sich die beiden in der Z_0-ten Schale befindlichen Elektronen. Das eine von ihnen bleibt in dieser Schale, während das andere in die nächste, $(Z_0 + 1)$-te Schale, übergeht. Die entsprechende Zunahme der kinetischen Energie sei mit $\Delta \varepsilon_0$ bezeichnet. Da aber die beiden Elektronen sich parallel zum Felde einstellen, so nimmt ihre magnetische Energie um den Betrag $2 \mu H$ ab (μ ist das magnetische Moment eines Elektrons). Wenn H nicht zu klein ist, muß sich der betrachtete „Scheidungsprozeß" weiter fortsetzen: ein zweites Elektron aus der $(Z_0 - 1)$-ten Schale wird in die $(Z_0 + 2)$-te Schale übergehen, ein drittes aus der $(Z_0 - 2)$-ten Schale in die $(Z_0 + 3)$-te usw., bis die Zunahme der kinetischen Energie, welche bei dem Übergang eines Elektrons aus

* Dies bedeutet physikalisch, daß die schnellsten Elektronen sich durch das Magnetfeld am leichtesten orientieren lassen.

der $(Z_0 - Z_2 + 1)$-ten in die $(Z_0 + Z_2)$-te Schale stattfindet, die Abnahme der magnetischen Energie $2\mu H$ kompensiert. Es muß dabei die Gesamtenergie offenbar ihren Minimalwert erreichen.

Bei nicht zu großen Feldstärken muß die Anzahl der orientierten Elektronen („Junggesellen") $N_2 = 2Z_2$ sehr klein im Vergleich mit ihrer Gesamtzahl $N = 2Z_0$ bleiben. In diesem Falle kann man die in Betracht kommenden $2Z_0$ höheren Energieniveaus als äquidistant behandeln und die durch die Trennung der letzten $(Z_0 - Z_2 + 1)$-ten „Ehepaare" bedingte Zunahme der kinetischen Energie einfach gleich $2Z_2 \Delta\varepsilon_0$ setzen. Es wird also im Gleichgewichtszustand

$$2Z_2 \Delta\varepsilon_0 = 2\mu H$$

oder, falls man das resultierende magnetische Moment des Metalls $2Z_2\mu$ mit M bezeichnet,

$$M = \frac{2\mu^2}{\Delta\varepsilon_0} H. \tag{4}$$

Nun ist nach (1) und (2)

$$\Delta\varepsilon_0 = \frac{1}{m} p_0 \Delta p_0 = \frac{h^3}{4\pi V m p_0} = \frac{h^3 p_0^2}{4\pi V m p_0^3} = \frac{p_0^2}{3Z_0 m} = \frac{2}{3}\frac{p_0^2}{Nm},$$

d. h.

$$\Delta\varepsilon_0 = \frac{4}{3}\frac{\varepsilon_0}{N}. \tag{5}$$

Wir erhalten folglich für die magnetische Suszeptibilität $\varkappa = \frac{M}{VH}$ den Ausdruck

$$\varkappa = \frac{3}{2}\frac{\mu^2 r}{\varepsilon_0}. \tag{6}$$

Führt man hier statt ε_0 die mittlere Energie eines Elektrons (bei $H = 0$)

$$\bar{\varepsilon} = \frac{L_0}{N} = \frac{3}{5}\varepsilon_0 \tag{6a}$$

ein, so wird

$$\varkappa = \frac{9}{10}\frac{\mu^2 n}{\bar{\varepsilon}}. \tag{6b}$$

Dieses Resultat stimmt mit dem Paulischen* vollkommen überein.

Wir wollen nun neben den vorhergehenden angenäherten Formeln die exakte Beziehung zwischen Magnetisierung M/V und Feldstärke H (für den absoluten Nullpunkt) ermitteln.

Zu diesem Zwecke führen wir die Radien p_1 und p_2 der $(Z_0 - Z_2)$-ten bzw. $(Z_0 + Z_2)$-ten Schale ein, die offenbar durch die Formeln

$$\frac{4\pi}{3} p_1^3 = \frac{h^3}{V}(Z_0 - Z_2), \quad \frac{4\pi}{3} p_2^3 = \frac{h^3}{V}(Z_0 + Z_2) \tag{7}$$

* W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **41**, 87, 1927.

bestimmt werden, und berechnen die kinetische Energie der in diesen äußeren $2Z_2$-Schalen befindlichen $N_2 = 2Z_2$ Elektronen. Diese Energie drückt sich durch die Summe $L_1 + L_2$ aus, mit

$$L_1 = \int_{p_1}^{p_0} \frac{1}{2m} p^2 \cdot \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp \quad \text{und} \quad L_2 = \int_{p_0}^{p_1} \frac{1}{2m} p^2 \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp.$$

Der durch die Trennung der Z_2 äußeren „Ehepaare" bedingte Zuwachs an kinetischer Energie ΔL ist offenbar gleich $(L_1 + L_2) - 2L_1 = L_2 - L_1$. Wir haben also

$$\Delta L = \frac{4\pi V}{5mh^3}\left[\frac{1}{2}(p_1^5 + p_2^5) - p_0^5\right]$$

oder nach (4), mit Rücksicht auf $\frac{Z_2}{Z_0} = \frac{2\mu Z_2}{2\mu Z_0} = \frac{M}{\mu N}$,

$$\Delta L = L_0\left[\frac{1}{2}\left(1 - \frac{M}{\mu N}\right)^{5/3} + \frac{1}{2}\left(1 + \frac{M}{\mu N}\right)^{5/3} - 1\right]. \tag{8}$$

Die zusätzliche, durch die Orientierung der betrachteten N_2-Elektronen parallel zum Felde bedingte Energie ist

$$\Delta W = \Delta L - MH.$$

Ihren tiefsten Wert erreicht sie bei $\frac{\partial(\Delta W)}{\partial M} = 0$, d. h. bei

$$H = \frac{5}{6}\frac{L_0}{\mu N}\left[\left(1 + \frac{M}{\mu N}\right)^{2/3} - \left(1 - \frac{M}{\mu N}\right)^{2/3}\right]. \tag{9}$$

Diese Formel stellt die gesuchte exakte Beziehung zwischen H und M dar. Beschränkt man sich auf Glieder erster Ordnung in $\frac{M}{\mu N}$, so wird

$$H = \frac{10}{9}\frac{L_0 M}{\mu^2 N^2} = \frac{10}{9}\frac{\bar{\varepsilon}}{\mu^2 n}\frac{M}{V}$$

in Übereinstimmung mit (6b).

§ 2. Ferromagnetismus. Wir haben im vorhergehenden Paragraphen irgendwelche Wechselwirkungen der freien Elektronen miteinander oder mit den gebundenen Elektronen außer acht gelassen. Die entsprechende innere (oder Wechselwirkungs-) Energie kann im allgemeinen nicht nur von der Lage, sondern auch von der Orientierung der Elektronen relativ zueinander und zu den positiven Ionen des Metalls (falls die letzteren feste magnetische Momente haben) abhängen. Diese Abhängigkeit der inneren Energie von einer (teilweisen) Orientierung der Elektronen und Ionen läßt sich nicht leicht ermitteln. Es scheint aber sicher zu sein, daß sie im allgemeinen eine abnehmende Funktion der durch

die Orientierung bedingten „spontanen" Magnetisierung M sein muß. Dies Resultat folgt aus der bekannten Tatsache, daß bei den einzelnen Atomen mit nicht geschlossenen äußeren Elektronenschalen die tiefsten Energieniveaus den Termen höchster Multiplizität entsprechen, d. h. denjenigen Termen, welche modellmäßig durch die parallele Einstellung der magnetischen Achsen der äußeren Elektronen charakterisiert werden*. Das von dieser Einstellung herrührende magnetische Moment (s) kann dabei mehr oder minder durch das magnetische Moment (l) der Elektronenbahnen kompensiert oder jedenfalls modifiziert werden. Die Anwendbarkeit des Paulischen Prinzips auf die Metallelektronen zeigt, daß auch in diesem Falle ähnliche Verhältnisse zu erwarten sind. Der Hauptunterschied zwischen den beiden Fällen besteht in dem Umstand, daß in einem Metallkörper die fortschreitende Bewegung der freien Elektronen kein magnetisches Moment erzeugt (so daß die zugehörigen l-Vektoren gleich Null bleiben). Es muß aber, ebenso wie für die isolierten Atome, in einem Metallstück eine Kopplung zwischen den s-Vektoren (d. h. den Eigenmomenten) der freien Elektronen miteinander stattfinden und ferner, falls die positiven Ionen keine abgeschlossenen Schalen haben, zwischen den s-Vektoren der freien Elektronen und der diese Schalen bildenden gebundenen Elektronen**. Dadurch aber wird eine Orientierung der Ionen hervorgebracht und folglich eine spontane Magnetisierung des Metalls als Ganzen. Da die Orientierung der freien Elektronen mit einer Vermehrung ihrer kinetischen Energie verbunden ist, so muß auch hier, ebenso wie in dem vorher betrachteten Falle der durch ein nicht zu starkes äußeres Magnetfeld bedingten Magnetisierung, im allgemeinen eine Orientierung nur der zu den äußeren Impulsschalen gehörigen Elektronen stattfinden. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß in einigen Metallen die durch die Orientierung der Elektronen bedingte Abnahme ihrer gegenseitigen potentiellen Energie (ΔU) stets größer bleibt als die entsprechende Zunahme der kinetischen (ΔL), entsprechend dem Falle eines sehr starken äußeren Magnetfeldes. Dann müssen beim absoluten Nullpunkt der Temperatur die für ferromagnetische Körper charakteristischen Sättigungserscheinungen eintreten.

Die angeführten Überlegungen scheinen also einen Schlüssel zur quantitativen Erklärung des Ferromagnetismus zu liefern. Die be-

* Vgl. F. Hund, Linienspektren und periodisches System der Elemente, § 26; W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **41**, 239, 1927.

** Diese Überlegungen verdanke ich einer eingehenden Diskussion mit Herrn Dr. J. Dorfmann; aus dieser Diskussion ist die vorliegende Arbeit entstanden.

sondere Rolle, die bei dieser Erklärung der Quantentheorie gehört, besteht nicht nur in der Einführung der neuen Pauli-Fermischen Statistik (die letztere äußert sich in der Größe ΔL), sondern auch in der Berücksichtigung des Heisenbergschen Resonanzphänomens, welches aus der Identität der verschiedenen Elektronen folgt und bei geeigneten Bedingungen einen außerordentlich großen negativen Wert für die „magnetische" Energie ΔU liefert.

Das Adjektiv „magnetische" ist hier selbstverständlich nicht wörtlich zu verstehen. Wie in den anderen schon behandelten Fällen (Heisenbergsche Multipletttheorie, Heitler-Londonsche Theorie homöopolarer Moleküle), muß ΔU tatsächlich eine elektrische (Coulombsche) Energie darstellen, nämlich diejenige zusätzliche elektrische Energie, welche infolge der teilweisen (eventuell vollständigen) Orientierung der Elektronen zustande kommt.

Ich will hier in eine nähere Bestimmung der Energie ΔU nicht eingehen. Es scheint aber berechtigt, anzunehmen, daß sie dem Quadrat der Magnetisierung M (wir denken uns von einer Volumeneinheit) proportional ist. Setzt man also

$$\Delta U = -\frac{1}{2}\beta M^2 \quad (\beta > 0), \tag{10}$$

so kann man den Wert von M beim Fehlen eines äußeren Feldes aus der Bedingung $\frac{\partial}{\partial M}(\Delta U + \Delta L) = 0$ bestimmen. Es ist dabei zu beachten, daß M die totale, von den freien Elektronen und den Ionen herrührende Magnetisierung bedeutet. Man muß daher in dem Ausdruck (8) für ΔL die Größe M durch γM ersetzen, wo γ der von den freien Elektronen herrührende Anteil der Magnetisierung ist. Man erhält auf diese Weise statt (9) die Gleichung

$$\beta M = \frac{5}{6}\,\frac{\gamma L_0}{\mu N}\left[\left(1+\frac{\gamma M}{\mu N}\right)^{2/3} - \left(1-\frac{\gamma M}{\mu N}\right)^{2/3}\right]. \tag{11}$$

Die hier statt H auftretende Größe βM läßt sich als das Weisssche „molekulare Magnetfeld" deuten. Beim Fehlen eines äußeren Magnetfeldes bleibt die Richtung der Magnetisierung unbestimmt; bei Anwesenheit eines solchen Feldes H muß sie dagegen mit der Richtung des letzteren zusammenfallen. Was die Größe von M als Funktion von H anbetrifft, so kann man sie aus der Gleichung (11) ermitteln, wenn man dort βM durch die Summe $H + \beta M$ ersetzt. Läßt man die Glieder vierter und höherer Ordnung in der Reihenentwicklung der rechten Seite

von (11) weg, so ergibt sich mit der Abkürzung $\frac{1}{\gamma}\,\mu N = M_0$ und $\frac{10}{9}\,\frac{L_0}{M_0^2} = \alpha$:

$$H = (\alpha - \beta)\,M + \frac{2}{27}\,\frac{\alpha}{M_0^2}\,M^3. \tag{12}$$

Der in dieser Gleichung oder in der Gleichung (11) auftretende Faktor γ läßt sich leicht bestimmen, wenn man annimmt, daß die positiven Ionen vollständig orientiert werden. Bezeichnet man das magnetische Moment eines Ions mit μ_i und seine effektive Valenz (Anzahl fehlender Elektronen) mit z_i, so wird bei dieser Bedingung:

$$M = \gamma M + \frac{1}{z_i}\,N\mu_i,$$

d. h.

$$\gamma = 1 - \frac{N\mu_i}{M z_i}. \tag{13}$$

Bei $\beta = 0$ hat man den von Pauli untersuchten außerordentlich kleinen und von der Temperatur praktisch unabhängigen Paramagnetismus der Metalle vor sich. Ist β von Null verschieden, aber kleiner als α, so erhält man viel größere und gegen die Temperatur empfindlichere paramagnetische Suszeptibilitäten $\left(\varkappa \cong \frac{1}{\alpha - \beta}\right)$. Der Fall $\beta > \alpha$ oder eher $\beta > \frac{10}{9}\,\frac{L_0}{\mu^2 N^2}$ entspricht den ferromagnetischen Metallen. In der klassischen (Weissschen) Theorie des Ferromagnetismus, wo keine mit der Magnetisierung verbundene Zunahme der kinetischen Energie in Betracht gezogen wurde, pflegt man die Konstante β' des molekularen Feldes $\beta' M$ in der Weise zu definieren, daß die innere magnetische Energie gleich $-\frac{1}{2}\beta' M^2$ wird. Es ist nun klar, daß diese innere Energie mit der Summe $\Delta U + \Delta L = -\frac{1}{2}\beta M^2 + \frac{1}{2}\alpha M^2 + \cdots$ zusammenfallen muß. Man hat also näherungsweise

$$\beta' = \beta - \alpha. \tag{14}$$

Die „echte" Konstante des molekularen Feldes β ist folglich viel größer als die „scheinbare" β'. Während $\beta' M$ im Falle von Eisen etwa 10^7 Gauß beträgt, erhält man für αM und dementsprechend für βM Werte von der Größenordnung 10^{11} Gauß. Ein negatives molekulares Feld im Weissschen Sinne entspricht in unserer Auffassung dem Falle $\beta < \alpha$.

§ 3. Austrittsarbeit der freien Elektronen. Neben der kinetischen Energie ihrer fortschreitenden Bewegung müssen die „freien"

Elektronen eine bestimmte, von ihrer Orientierung unabhängige potentielle Coulombsche Energie U_0 haben. Sofern der Virialsatz auch in der neuen Mechanik seine Gültigkeit behält, muß die potentielle Energie der Elektronen $U = U_0 + \Delta U$ ihrem absoluten Werte nach zweimal größer als die kinetische Energie $L = L_0 + \Delta L$ sein (dies bezieht sich streng-genommen nur auf den absoluten Nullpunkt). Wir haben also für die vollständige Energie der Elektronen $W = W_0 + \Delta W$

$$W = L + U = -L. \tag{15}$$

Ich habe früher gezeigt, daß diese Energie um den Betrag der Sublimationswärme kleiner sein muß als die Summe der Energien der einzelnen Metallatome im Dampfzustand*. Es wird dabei unter der Energie eines Atoms die negative Ionisierungsarbeit derjenigen äußeren Elektronen verstanden, die bei der Kondensation des Metalls „frei" im üblichen Sinne dieses Wortes werden.

Nimmt man an, daß in dem betrachteten Metall keine spontane Orientierung der freien Elektronen stattfindet — und dies scheint sicher bei den Alkalimetallen der Fall zu sein — und berechnet $L = L_0$ nach der Formel (3), so erhält man für W gemäß (15) etwa sechsmal kleinere Werte als diejenigen, welche aus der obigen Forderung folgen. Drückt man die Energie L_0 in Volt pro Elektron gemäß der Formel $\varphi_0 = 300 \frac{L_0}{Ne}$ aus, so erhält man z. B. die folgenden Zahlenwerte:

Metall . . .	Na	K	Ag	Zn
φ_0	1,1	0,70	1,88	2,8
V	6,2	5,3	10,8	14,2

Die Zahlen der letzten Spalte bedeuten die Ionisierungspotentiale der betreffenden Metalle, vermehrt um ihre Sublimationswärme (im Falle von Zn bedeutet V die Hälfte der Summe der Ionisierungspotentiale für die beiden äußeren Elektronen und der Sublimationswärme pro Atom).

Diese Diskrepanz könnte man erklären 1. durch die Zunahme der kinetischen Energie der gebundenen Elektronen, 2. durch eine spontane Magnetisierung und die damit verknüpfte Vermehrung der kinetischen Energie der freien Elektronen, 3. durch die Nullpunktsenergie der Schwingungsbewegung der positiven Ionen. Es ist aber leicht zu sehen, daß die letzte Energie sehr klein (etwa 1000 mal kleiner) gegenüber der Nullpunktsenergie der freien Elektronen ist, und daß ferner auch bei

* J. Frenkel, ZS. f. Phys. **29**, 214, 1924.

vollständiger Orientierung der freien Elektronen ihre kinetische Energie nur im Verhältnis $\sqrt[3]{4} : 1$ zunehmen kann. Es fallen also die Erklärungen (2) und (3) weg. Auf die Unwahrscheinlichkeit von (1) habe ich schon in meiner vorhergehenden Arbeit hingewiesen. Der Konflikt zwischen dem Virialsatz und der Pauli-Fermi-Sommerfeldschen Elektronengastheorie kann folglich nur durch eine prinzipielle Modifikation und Vertiefung der letzteren gelöst werden.

Die Summe der kinetischen und der potentiellen Energie eines freien Elektrons ist offenbar gleich der mit dem negativen Vorzeichen genommenen Austrittsarbeit dieses Elektrons, d. h. derjenigen Arbeit, die notwendig ist, um das betreffende Elektron aus dem Metallinnern ins Unendliche zu entfernen.

Hätten alle Elektronen dieselbe kinetische Energie $\bar{\varepsilon} = \frac{L_0}{N}$, so würde sie nach der Formel (15) gerade diese Austrittsarbeit messen. Tatsächlich aber haben die verschiedenen Elektronen (oder Elektronenpaare) eine verschiedene Energie ε, die im Intervall $(0, \varepsilon_0)$ mit der Dichte $\varepsilon^{1/2}\, d\varepsilon$ verteilt ist.

Es tritt also am häufigsten die maximale kinetische Energie ε_0 vor, die gleich $\frac{5}{3}$ der mittleren Energie $\bar{\varepsilon}$ ist [vgl. (6a)].

Die kleinste Austrittsarbeit (für die schnellsten Elektronen) drückt sich folglich durch die Formel

$$A_0 = \frac{1}{N}\left(|U| - \frac{5}{3} L\right)$$

aus, oder, wegen $|U| = 2L = 2|W|$, durch

$$A_0 = \frac{1}{3}\frac{L}{N} = \frac{1}{3}\frac{|W|}{N} = \frac{1}{3}\bar{\varepsilon}. \tag{16}$$

Diese minimale Austrittsarbeit muß offenbar die photoelektrische Schwelle der betreffenden Metalle bestimmen. Setzt man hier für $\bar{\varepsilon}$ den Pauli-Sommerfeldschen Wert $\frac{3}{10}\frac{h^2}{m}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3}$ ein, so bekommt man für A_0 Zahlenwerte, die etwa sechsmal kleiner sind als die beobachteten. Die letzteren werden aber durch die Formel (16) in einer befriedigenden Weise wiedergegeben, wenn man für $\bar{\varepsilon}$ unseren Wert (Summe der Ionisierungsspannung des Metalldampfes und seiner Sublimationswärme) einsetzt. In der nachfolgenden Tabelle sind die entsprechenden Zahlenwerte für eine Reihe von Metallen zusammengestellt.

Metall	Na	K	Rb	Cs	Cu	Ag	Zn	Cd	Hg	Ca
$V\left(=\frac{300\bar{\varepsilon}}{e}\right)$	6,2	5,3	5,06	4,8	11,3	10,8	14,2	13,6	15,5	9,4
A_0 (ber.) . .	2,1	1,8	1,7	1,6	3,8	3,6	4,7	4,5	5,2	3,1
A_0 (beob.). .	1,8	1,8	1,7	1,6	4,0	3,8	3,2	3,6	4,0	3,3

(Alle Zahlenwerte sind wie oben in Volt ausgedrückt.)

Diese Übereinstimmung unserer theoretischen — oder eher „halbtheoretischen“ — Resultate mit der Erfahrung zeigt, daß die angeführte Definition von V wahrscheinlich die richtige ist, und daß ferner die Elektronengastheorie die Verteilung der relativen Energiewerte richtig darstellt. Die Tatsache, daß die absoluten Energiewerte in Wirklichkeit etwa sechsmal größer sind als die theoretischen, läßt sich durch den Umstand erklären, daß in der Elektronengastheorie gekrümmte Elektronenbahnen durch geradlinige Strecken ersetzt werden (diese Beziehung entspricht dem korpuskularen Standpunkt; ihre wellenmechanische Umdeutung bietet gewisse Schwierigkeiten dar, auf die ich an dieser Stelle nicht näher eingehen möchte).

In meiner ursprünglichen Metalltheorie hatte ich angenommen, daß alle (freien) Elektronen dieselbe Geschwindigkeit haben. Aus dieser Annahme folgte, daß die Austrittsarbeit der Metallelektronen mit ihrer mittleren kinetischen Energie übereinstimmt, also größer sein muß als die Ionisierungsspannung der betreffenden Metallatome. Diesen Widerspruch der Theorie mit den Erfahrungstatsachen versuchte ich durch die Hypothese zu erklären, daß die Photoelektronen (ebenso wie die „Thermoelektronen“) nicht aus dem Metallinnern, sondern aus der Metalloberfläche heraustreten; eine einfache Überlegung zeigt in der Tat, daß die Austrittsarbeit für solche Oberflächenelektronen etwa zweimal kleiner ist als für diejenigen, welche sich innerhalb des Metalls befinden*. Diese Hypothese erscheint nun als vollkommen überflüssig.

§ 4. Kontaktpotentiale. Wenn zwei verschiedene Metalle miteinander in Kontakt gebracht werden, so müssen im allgemeinen die freien Elektronen von dem einen zum anderen so lange übergehen, bis die vollständige (kinetische und potentielle) Energie des ganzen Systems ihren kleinstmöglichen Wert erreicht. Der diesem Gleichgewichtszustande entsprechende Wert der potentiellen Energie eines Elektrons im

* Vgl. meinen Vortrag in den Verhandlungen des Voltaschen Internationalen Physikerkongresses zu Como.

ersten Metall sei u_1', im zweiten u_2'; sie sind im allgemeinen ganz verschieden von denjenigen Werten u_1 bzw. u_2, die den einzelnen voneinander isolierten Metallen entsprechen.

Wir denken uns nun, daß ein weiteres Elektron aus dem ersten Metall zum zweiten übergeht. Da die inneren Impulsschalen in (2) schon alle besetzt sind, kann das ankommende Elektron nur in der äußeren Schale mit der maximalen kinetischen Energie ε_2' einen Platz für sich finden. Falls es dabei aus einer inneren Impulsschale von (1) heraustritt, muß sein Platz durch ein anderes äußeres Elektron eingenommen werden; die kinetische Energie des ersten Metalls wird sich folglich stets um einen solchen Wert vermindern, als ob das betrachtete Elektron aus der äußeren Impulsschale mit der größtmöglichsten Energie ε_1' heraustreten würde. Die bei dem betrachteten Prozeß stattfindende Änderung der kinetischen Energie ist folglich gleich $\varepsilon_2' - \varepsilon_1'$. Da es sich um einen Gleichgewichtszustand handelt, muß die Änderung der Gesamtenergie verschwinden. Wir haben also die Beziehung

$$u_2' - u_1' + \varepsilon_2' - \varepsilon_1' = 0.$$

Nun ist klar, daß die Zahl der von einem Metall zum anderen übergegangenen Elektronen außerordentlich klein sein muß im Vergleich mit der Gesamtzahl der Elektronen, die sie im Normalzustand einzeln enthalten. Dementsprechend können wir ohne merklichen Fehler die Maximalenergien ε_2' und ε_1' (welche von der Zahl der Elektronen in den betreffenden Metallen abhängen) mit ihren Normalwerten ε_1 bzw. ε_2 für die einzelnen Metalle identifizieren. Man hat folglich

$$u_2' - u_1' + \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 0$$

oder

$$(u_2' - u_2) - (u_1' - u_1) = (u_1 + \varepsilon_1) - (u_2 + \varepsilon_2). \tag{17}$$

Die Differenz $u_1' - u_1$ läßt sich offenbar darstellen als Produkt der Elektronenladung $-e$ mit der Potentialänderung φ_1, die durch den mit dem Kontakt der Metalle verknüpften Elektronenübergang bedingt wird. Ebenso hat man $u_2' - u_2 = -e\varphi_2$. Die vorhergehende Gleichung nimmt also die folgende Form an:

$$\begin{aligned} \varphi_1 - \varphi_2 &= 1/e\,[(u_1 + \varepsilon_1) - (u_2 + \varepsilon_2)] \\ &= 1/e\,[(|u_2| - \varepsilon_2) - (|u_1| - \varepsilon_1)], \end{aligned} \tag{18}$$

oder wegen $u_2 = 2\bar{\varepsilon}_2 = \frac{6}{5}\varepsilon_2$ und $u_1 = \frac{6}{5}\varepsilon_1$

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{1}{3e}(\varepsilon_2 - \varepsilon_1). \tag{19}$$

Die Potentialdifferenz $\varphi_1 - \varphi_2$ stellt offenbar nichts anderes dar, als die Voltasche Potentialdifferenz zwischen den beiden Metallen. Nach (16) stimmt sie mit der Differenz der entsprechenden lichtelektrischen Schwellen überein. Die angeführten Resultate müssen selbstverständlich nicht nur für den absoluten Nullpunkt, sondern auch für ziemlich hohe Temperaturen mit genügender Annäherung gültig bleiben*.

§ 5. Dichte und Kompressibilität. Die potentielle Energie eines Elektrons in einem isolierten homogenen Metallkörper u kann ebenfalls als Produkt der Ladung $-e$ mit einem bestimmten, für dies Metall charakteristischen „inneren" Potential $\varphi\,(>0)$ dargestellt werden. Es ist aber von vornherein nicht klar, ob φ ein gewöhnliches Potential im Sinne der makroskopischen Elektrizitätslehre bedeutet oder nicht. Betrachtet man z. B. ein binäres Gitter, welches aus Ionen mit entgegengesetzter Ladung aufgebaut ist, so kann man die Coulombsche Energie eines positiven oder negativen Ions in der Form $u_1 = +e\varphi_1$ bzw. $u_2 = -e\varphi_2$ darstellen mit $\varphi_2 = +\varphi = -\varphi_1$. Es bedeuten also hier φ_1 und φ_2 nicht das mittlere Potential im ganzen Gitter (dieses mittlere „makroskopische" Potential ist tatsächlich gleich Null), sondern das „effektive" Potential in den entsprechenden Gitterpunkten beim Fehlen der diese Punkte besetzenden Ionen. — Das oben eingeführte innere Potential φ bezieht sich folglich nur auf die Elektronen; das im Mittelpunkt eines positiven Ions herrschende und von den umgebenden Ladungen abhängige Potential muß offenbar negativ sein.

Im Falle heteropolarer Kristalle läßt sich die Coulombsche Energie eines Ions relativ zu den umgebenden in der Gestalt $-\gamma\frac{\varepsilon^2}{R}$ darstellen, wo γ eine von der Gitterstruktur abhängige Konstante von der Größenordnung 1 ist; ε bedeutet die Ionenladung und R den Abstand zwischen den nächsten Ionen. Diese Formel kann man auch zur angenäherten Bestimmung der potentiellen Energie der Metallelektronen benutzen, wobei $1/R$ durch $n^{1/3}$ zu ersetzen ist. Wir haben also

$$U = -\gamma\varepsilon^2 n^{1/3} N. \tag{20}$$

Die Gesamtenergie der freien Elektronen drückt sich folglich als Funktion ihrer Konzentration n durch die Formel

$$W = \alpha n^{2/3} - \beta n^{1/3} \tag{21}$$

aus, mit

$$\alpha = \frac{3}{10}\frac{h^2}{m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^2 N \quad \text{und} \quad \beta = \gamma\varepsilon^2 N. \tag{21a}$$

* Vgl. C. Eckart, ZS. f. Phys. **47**, 38, 1928.

Die vorhergehende Formel erlaubt es, auf Grund des Prinzips des Energieminimums die Elektronenkonzentration, d. h. die Dichte des betreffenden Metalls beim absoluten Nullpunkt der Temperatur, zu bestimmen. Es gilt nämlich $\frac{\partial W}{\partial n} = 0$, d. h. nach (21)

$$\frac{2}{3}\alpha n^{-1/3} - \frac{1}{3}\beta n^{-2/3} = 0$$

oder

$$n^{1/3} = \frac{\beta}{2\alpha}. \tag{22}$$

Aus der Bedingung $\frac{\partial W}{\partial n} = 0$ ergibt sich die folgende Beziehung zwischen der kinetischen und der potentiellen Energie der Elektronen:

$$2L = -U,$$

die merkwürdigerweise mit der Virialbeziehung (15) zusammenfällt. Diese Übereinstimmung ist keine zufällige und bleibt, wie leicht zu ersehen ist, bei beliebigen Kraftgesetzen bestehen.

Setzt man in (22) die Werte (21a) ein, so ergibt sich

$$n^{1/3} \cong 5 \cdot \gamma \cdot 10^8\,\mathrm{cm}^{-1}.$$

Wir erhalten also Elektronenabstände von der richtigen Größenordnung (1 Å).

Die Formel (21) in der Gestalt

$$W = -\frac{b}{R} + \frac{a}{R^2}$$

geschrieben, entspricht dem üblichen Bornschen Ansatz für die potentielle Energie eines heteropolaren Kristalls. Die durch den zweiten Term dargestellte Abstoßungsenergie ist also — jedenfalls zum Teil — nicht als potentielle, sondern als kinetische Energie aufzufassen.

Nach der Formel (22) sollte die Elektronenkonzentration und folglich auch das Atomvolum für alle gleichwertigen Metalle — z. B. für die verschiedenen Alkalimetalle — denselben Wert haben. Dies zeigt, daß der Ansatz (20) für die potentielle Energie der Elektronen als Funktion ihrer Konzentration unvollständig ist. Es fehlt nämlich ein zweiter Term, welcher neben der Ladung auch die Größe der positiven Ionen hinsichtlich ihrer Wirkung auf die freien Elektronen berücksichtigen würde. Eine solche zweigliedrige Formel für die potentielle Energie habe ich in meiner ursprünglichen Metallarbeit aufgestellt, und zwar in der Gestalt

$$U = -N\frac{\gamma\varepsilon^2}{R}\left(1 - \frac{a^2}{cR^2}\right),$$

wo a den Ionenradius bedeutet und c einen Zahlenkoeffizient, der ungefähr gleich $^1/_3$ ist. Diese Energie ist damals bei der Berechnung der Dichte und der Kompressibilität der Metalle als ihre vollständige Energie behandelt worden. Es ist nun klar, daß auch die kinetische Energie der Elektronen in Betracht gezogen werden muß, denn sie hängt ebenfalls von der Konzentration der Elektronen ab, und zwar im Sinne der Verminderung dieser Konzentration (Abstoßungsenergie). Auf diese Weise bekommen wir statt (21) die dreigliedrige Formel

$$W = \alpha n^{2/3} - \beta n^{1/3} + \beta' n = -\frac{\beta}{R} + \frac{\alpha}{R^2} + \frac{\beta'}{R^3} \tag{23}$$

mit

$$\beta' = \frac{\gamma a^2}{c} \varepsilon^2 N \cong 3 \gamma a^2 \varepsilon^2 N.$$

Wegen der Schwierigkeit einer theoretischen Bestimmung von a wollen wir den Koeffizienten β' als eine empirische Konstante betrachten. Sie läßt sich aus der Bedingung

$$\frac{dW}{dn} = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{dW}{dR} = 0$$

ermitteln, wenn man n (oder R) als bekannte Größe auffaßt. Es ergibt sich nämlich

$$\beta' = \frac{1}{3} R_0^2 \beta \left(1 - \frac{2\alpha}{\beta R_0}\right) \tag{24}$$

und folglich

$$a = R_0 \sqrt{\frac{1}{3}\left(1 - \frac{2\alpha}{\beta R_0}\right)}. \tag{24a}$$

Durch zweimalige Differentiation von (23) nach R und Einsetzen von (24) erhalten wir nach der bekannten Formel

$$K = \frac{1}{9} R_0^2 \left(\frac{d^2 W}{dR^2}\right)_0$$

für den Kompressibilitätsmodul K des Metalls (W muß dabei auf die Volumeinheit bezogen werden):

$$K = \frac{2}{9} \frac{\beta}{R_0} \left(1 - \frac{\alpha}{\beta R_0}\right). \tag{25}$$

Bei $\alpha = 0$, d. h. bei Verzicht auf die kinetische Energie, gehen diese Formeln in die von mir früher aufgestellten über. Im Falle der Alkalien und Erdalkalien ergeben sich aus (25) etwas bessere Zahlenwerte für K, als die früheren (die etwa um ein Drittel größer als die experimentellen waren). Für Cu und Ag erhält man dagegen keine Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Es sei zum Schluß bemerkt, daß die dem Ansatz (23) entsprechende Virialbeziehung (d. h. Gleichgewichtsbedingung $\frac{dW}{dR} = 0$) lautet:

$$2L = \frac{\beta}{R_0} - \frac{3\beta'}{R_0^3} = U - 2\beta' n,$$

oder

$$W = -L - 2\beta' n = -\alpha n^{2/3} - 2\beta' n. \tag{26}$$

Will man diese Beziehung an Stelle der angenäherten Beziehung (15) einführen*, so muß man die in § 3 angegebenen Formeln und Zahlenwerte für die photoelektrische Schwelle etwas abändern. Doch werden wir auf diese Frage hier nicht näher eingehen.

Leningrad, Phys.-Techn. Röntgeninstitut, März 1928.

---

* Die letztere Beziehung wäre nur dann als streng gültig anzusehen, wenn man bei der Berechnung von L und U auch die inneren (gebundenen) Elektronen berücksichtigte.

Über die Vergrößerung des Sättigungsstromes von Glühkathoden durch starke elektrische Felder.

Von **W. S. Pforte** in Halle*.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 18. April 1928.)

Es werden Messungen mitgeteilt über den Einfluß starker elektrischer Felder an einer Glühkathode (damit also auch der Anodenspannung) auf den Sättigungsstrom. Der Sättigungsstrom steigt mit größer werdender Feldstärke. Die Schottkysche Theorie, die diese Erscheinung durch Verkleinerung der Austrittsarbeit der Elektronen durch starke elektrische Felder erklärt, wurde bestätigt. Trägt man den Logarithmus des Anodenstromes gegen die Wurzel der Anodenspannung auf, so ergeben sich gerade Linien, deren Steilheiten gut mit den berechneten übereinstimmen.

Der Sättigungsstrom einer Glühkathode wird angegeben durch die Richardsonsche Gleichung:

$$i = A \cdot T^2 \cdot e^{-b/T} \text{ oder } i = a T^{1/2} e^{-b'/T}.$$

Dabei sind A, a, b und b' Konstanten, T die abs. Temperatur. Die Annahmen, die über das Verhalten des Elektronengases gemacht werden, sind dabei verschieden, daher auch die Resultate. Eine experimentelle Entscheidung, welche Formel gilt, war bisher nicht eindeutig möglich.

W. Schottky** wies nach, daß diese Formeln für den genauen Wert des Sättigungsstromes nicht ausreichend sind: Der Wert des Sättigungsstromes hängt ab von der Anodenspannung, genauer von dem Wert der Feldstärke an der Kathode. Durch Vergrößern der Anodenspannung wächst der Sättigungsstrom. Es treten also mehr Elektronen aus dem Glühdraht aus, als der Temperaturbewegung entspricht. Schottky nimmt an, daß das äußere Feld die Austrittsarbeit verkleinert; das äußere Feld wirkt der Bildkraft, die die Elektronen in der Nähe der Oberfläche zurückhält, entgegen. Bei den Messungen an normalen Glühkathoden spielt der Effekt eine geringe Rolle, er muß aber doch bei genauen Messungen der Glühemission berücksichtigt werden***, wenn der Sättigungsstrom auf die Anodenspannung 0 extrapoliert werden soll.

---

* Vorgetragen auf der Gauversammlung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (Gau Sachsen — Thüringen — Schlesien) zu Halle am 7. Januar 1928.

** W. Schottky, ZS. f. Phys. **14**, 63, 1923. Jahrbuch der Rad. u. Elektr. **12**, 147, 1925. Phys. ZS. **15**, 872, 1914.

*** C. Zwikker, Arch. Néerl. (III A) **9**, 207, 1925. S. Dushman und J. W. Ewald, Gen. Electr. Rev. **26**, 154, 1923, Nr. 3; S. Dushman, H. N. Rowe, J. Ewald und C. A. Kidner, Phys. Rev. **25**, 338, 1925.

Der gesamte Sättigungsstrom hat nach Schottky (l. c.) die Größe:

$$i = i_0 \cdot e^{\frac{\varepsilon^{3/2}}{K \cdot T}\sqrt{\frac{dEa}{dx}}}.$$

ε ist die Elementarladung. i_0 ist der Sättigungsstrom, der bei Abwesenheit von Raumladungen bei der Anodenspannung 0 auftreten würde.

Die versuchstechnisch gebräuchliche Anordnung: runder Glühdraht mit koaxialer zylindrischer Anode gibt den Sättigungsstrom:

$$i = i_0 \cdot e^{\frac{4{,}39}{T}\sqrt{\frac{Ea}{r \ln \frac{R}{r}}}}$$

E_a ist die Anodenspannung; r bzw. R ist der Radius des Glühdrahtes bzw. der Anode.

In logarithmischer Darstellung heißt die Formel:

$$\ln i = \ln i_0 + \left(\frac{4{,}39}{T}\sqrt{\frac{1}{r \ln \frac{R}{r}}}\right)\sqrt{E_a}.$$

Man sieht: Trägt man $\ln i$ als Funktion von $\sqrt{E_a}$ auf, so müßte man, wenn Raumladungen keine Rolle mehr spielen, eine Gerade erhalten.

Schottky prüfte seine Theorie durch einen Versuch, bei dem ein Glühdraht von 40 μ benutzt wurde; der erwartete Effekt trat auf.

Millikan und Eyring* untersuchten den Austritt von Elektronen aus Metallen (thorierter Wolframdraht) bei hohen Feldstärken mit einer ähnlichen Anordnung. Die Temperaturen des Drahtes betrugen 300 bis 1100° abs., wo die glühelektrischen Sättigungsströme sehr klein sind. Die Abhängigkeit des Elektronenstromes von der Temperatur ist nur gering. Es zeigt sich keine Übereinstimmung mit der Schottkyschen Theorie. Zur Erklärung machen die Verfasser einen Unterschied zwischen Leitungselektronen und Thermoelektronen. Auch scheint bei diesem Versuch nicht der ganze Draht zu emittieren, sondern nur gewisse Stellen, die bei hohen Spannungen eine Leuchterscheinung zeigen (positive Ionen). Es scheinen hier Oberflächenänderungen mitzuspielen.

Die nachstehenden Versuche wurden mit verschiedenen Temperaturen gemacht, bei denen der Glühdraht schon bei kleinen Spannungen galvanometrisch meßbare Ströme gab.

Die Meßanordnung zeigt Fig. 1. Die Röhre ist auf einem Osramsockel aufgebaut. Die Anode ist zylindrisch; 3,0 cm Länge, Durchmesser

* R. A. Millikan und C. F. Eyring, Phys. Rev. **27**, 51, 1926.

0,6 cm; sie besteht aus vakuumgeschmolzenem Nickelblech. In der Achse läuft der Heizdraht aus Wolfram (Osram K.-G.), 10 μ dick, 3,5 cm lang. Die Röhre wurde erst längere Zeit mit einer Diffusionspumpe evakuiert, dann 10 bis 12 Stunden bei 390° ausgeheizt; der Glühfaden wurde erhitzt. Durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff wurden Hg-Dämpfe ferngehalten. Die Röhre wurde dann abgeschmolzen und gesockelt; der Sockel zur Vermeidung von Kriechströmen mit Phosphorpentoxyd getrocknet. Bei den Messungen war die Röhre in flüssigen Stickstoff getaucht, was nach Zwikker (l. c.) das für Messungen der Elektronenemissionen besterreichbare Vakuum gibt (mit oder ohne Metallbelag der Glaswand). Zur Erzeugung der Anodenspannung dienten Akkumulatoren, maximal 2000 Volt; die Heizspannung betrug 12 Volt. Im Anodenkreis lagen Schutzwiderstände. Die Anodenströme wurden durch Zeiger- oder Spiegelgalvanometer gemessen. Die Feststellung der Temperaturen geschah durch ein Holborn-Kurlbum-Pyrometer (Siemens & Halske) an einem gleichartigen Glühfaden. Eine große Genauigkeit konnte dabei nicht erzielt werden, da die Dicken der zu vergleichenden Glühfäden zu verschieden waren. Die schwarzen Temperaturen wurden in wahre umgerechnet. Außerdem wurden die Temperaturen den Emissionswerten Zwikkers (l. c.) entnommen.

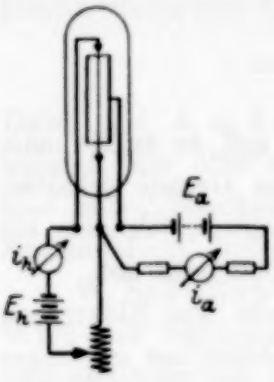


Fig. 1.

Es wurde nun also der Anodenstrom in Abhängigkeit von der Anodenspannung gemessen. (Der Strom, der durch schlechte Isolation bedingt war, wurde von dem Gesamtstrom subtrahiert, um den Anodenstrom zu erhalten.) Die Anodenspannung wurde im allgemeinen für jeden Meßpunkt neu angelegt. Die beim Vergrößern der Spannung gewonnenen Punkte liegen auf derselben Kurve wie die, welche beim Verkleinern der Spannung von großen Werten abwärts gewonnen wurden. Außerdem wurde noch eine Schaltung angewandt, die es ermöglichte (mittels eines Umschalters), einen Teil der Spannung dauernd am Rohr zu lassen, solange die Meßspannung eingestellt wurde. Auch hier fand man beim Verkleinern oder Vergrößern der Spannung übereinstimmende Kurven.

Die Fig. 2 zeigt die direkte Charakteristik der Röhre, also

$$i_a = f(E_a).$$

Man hat nicht mehr den Eindruck einer Sättigung.

Es wurden Kurven aufgenommen für:

Nr.	1	2	3	4	5
Heizstrom i_h	19,8	22,5	25,0	31,0	36,1 mA
Temperatur T	1330	1600	1760	1870	2050° abs.

In der Fig. 3 ist für verschiedene Temperaturen des Glühfadens als Parameter $\ln(10^{10}.i_a)$ als Funktion von $\sqrt{E_a}$ aufgetragen. Nach der Theorie sollte

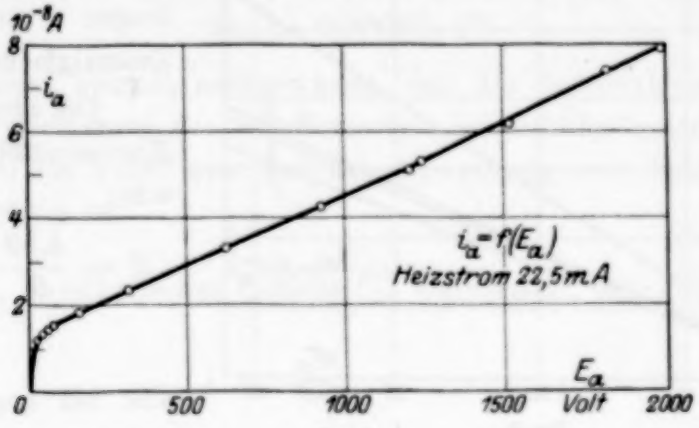


Fig. 2.

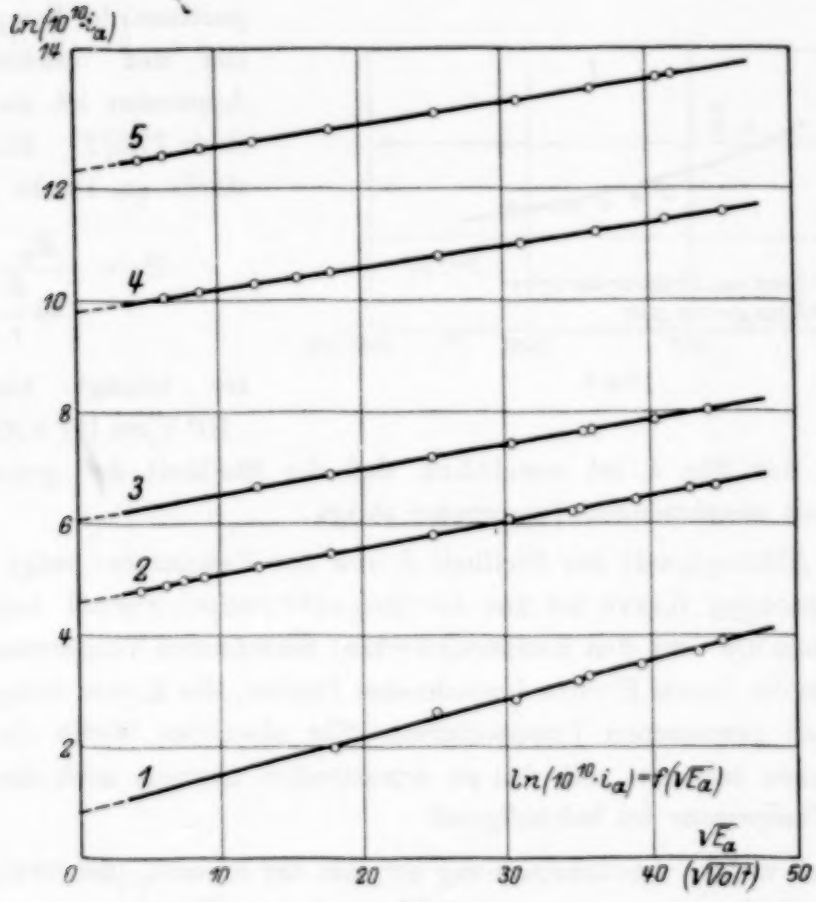


Fig. 3.

man eine Gerade erwarten. Man sieht, daß die gemessenen Punkte sehr gut auf Geraden liegen (sobald Raumladungserscheinungen keine Rolle mehr spielen). Der in der Formel erwähnte Strom i_0 ergibt sich leicht aus dem Schnitt der Geraden mit der $\ln i$ Achse. Die bei den Versuchen mit hohen Feldstärken beobachteten Ströme betrugen maximal das Zwanzigfache von i_0.

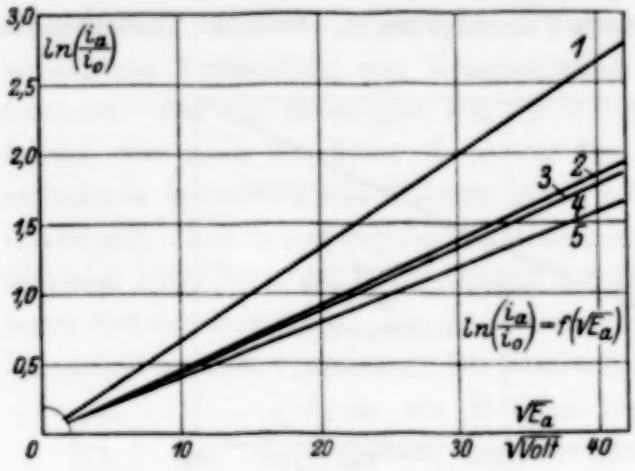


Fig. 4.

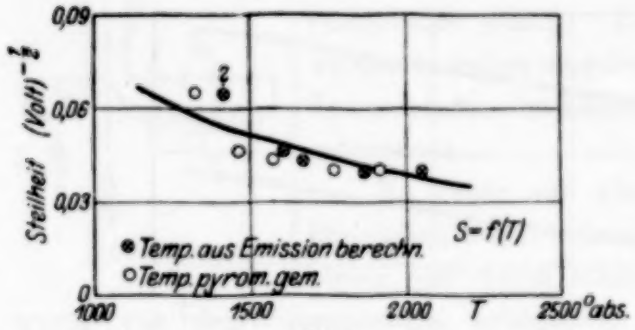


Fig. 5.

Die Steilheit dieser Kurven müßte theoretisch sein:

$$S = \frac{4{,}39}{T}\sqrt{\frac{1}{r \ln \frac{R}{r}}},$$

also bei gegebener Anordnung umgekehrt proportional der Temperatur. Bei der beschriebenen Apparatur ist sie numerisch $77{,}5/T$. Die Feldstärke am Draht ist

$$\mathfrak{E} = \frac{E_a}{r \ln \frac{R}{r}},$$

sie beträgt hier $3{,}1 \cdot 10^5$ V/cm für 1000 Volt.

Aus der Fig. 4 ist ersichtlich, daß die Steilheit der gemessenen Kurven mit abnehmender Temperatur steigt.

Die Abhängigkeit der Steilheit S von der Temperatur zeigt Fig. 5. Die ausgezogene Kurve ist aus der Schottkyschen Formel berechnet. Benutzt man die (aus den Emissionswerten) berechneten Temperaturen, so erhält man die durch Kreuze bezeichneten Punkte; die Kreise entsprechen den optisch gemessenen Temperaturen. Die absoluten Werte der Steilheit stimmen sehr gut mit den zu erwartenden überein, auch der Gang mit der Temperatur ist befriedigend.

Durch welche Anodenspannung erreicht der Strom i_0 (der Sättigungsstrom für die Anodenspannung 0) seinen n-fachen Wert?

Es ist:

$$\ln(n\,i_0) = \ln i_0 + \frac{B}{T}\sqrt{E_n}; \qquad E_n = \frac{(\ln n)^2 \cdot T^2}{B}.$$

Zur Verdopplung des Anodennullstromes braucht man also bei dieser Anordnung

$$E_2 = 0{,}00008 \cdot T^2.$$

Zur Verzehnfachung:

$$E_{10} = 0{,}00089 \cdot T^2.$$

Es scheint hiermit nachgewiesen, daß die Schottkysche Theorie über die Verkleinerung der Austrittsarbeit bei Glühkathoden im Bereich von ~ 1400 bis 2100^0 abs. und bei Anwendung von Feldern bis $0{,}7 \cdot 10^6$ V/cm gültig ist.

Halle, Physikalisches Institut der Universität, März 1928.

Über das Funkenspektrum des Natriums.

Von **S. Frisch** in Leningrad.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 7. April 1928.)

Das in einem Entladungsrohr mit Hohlkathode erzeugte Natriumfunkenspektrum wurde in dem Gebiet von 4000 bis 2500 Å aufgenommen und ausgemessen. Eine Anzahl Linien sind in ein Niveauschema, wie beim Neon, eingeordnet worden.

Nach dem Verschiebungssatz muß das Funkenspektrum der Alkalien dem komplizierten Bogenspektrum der Edelgase ähnlich sein. Und in der Tat hat schon vor 20 Jahren Goldstein* bei der Untersuchung der Glimmentladung in mit Salz gefüllten Röhren eine Menge neuer Linien von Cs, Rb und K beobachtet. Für Na und Li aber versagte die Methode. Der erste, der die Funkenlinien von Na beobachtete, war Schillinger**. In letzter Zeit ist das Na-Funkenspektrum von Foote und Meggers*** und Newman**** untersucht worden. Der Verfasser† hat vor kurzem gezeigt, daß die Funkenlinien aller Alkalien nach zwei verschiedenen Methoden erzeugt werden können. Eine dieser Methoden sei hier etwas ausführlicher beschrieben.

Wie bekannt, hat Paschen†† zur Erzeugung der Funkenlinien des He ein Entladungsrohr mit einer Hohlkathode benutzt. Daraufhin hat Schüler††† gezeigt, daß eine Hohlkathode in der Gestalt eines mit einem Spalt versehenen Hohlzylinders für die Beobachtung von Entladungen in Metalldämpfen besonders geeignet ist. In der vorliegenden Arbeit wurde der Hohlkathode eine von der Schülerschen etwas abweichende Gestalt gegeben.

In ein vertikales Pyrexrohr B (Fig. 1) waren zwei konzentrische Zylinderelektroden A und K aus Nickel eingeführt. Die zylindrische Kathode K war unten geschlossen. Das Leuchten wurde von oben durch das Quarzfenster Q beobachtet. Das Alkalimetall wurde in den unteren Teil der Röhre durch das Ansatzrohr D überdestilliert. Bei der Erhitzung des unteren Teiles der Röhre steigt der Metalldampf aus dem

* E. Goldstein, Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 321, 1907.
** R. Schillinger, Wien. Ber. **118**, 11, 1909.
*** P. D. Foote und W. F. Meggers, Astrphys. Journ. **55**, 145, 1922.
**** F. H. Newman, Phil. Mag. **3**, 364, 1927; **5**, 150, 1928.
† S. Frisch, Naturwiss. **15**, 507, 1927.
†† F. Paschen, Ann. d. Phys. **50**, 901, 1916.
††† H. Schüler, ZS. f. Phys. **35**, 323, 1926.

unteren Teile des Gefäßes auf und kondensiert sich an den Wänden des oberen Teiles, von wo er in flüssiger Form wieder nach unten abfließt. Dieser Umstand erlaubt mit einer Füllung eine unbeschränkt lange Zeit zu arbeiten. Die Röhre wurde mit Gleichstrom 1500 bis 2500 Volt, 60 bis 120 mA betrieben. Um die Röhre zu zünden, wurde sie mit Helium oder Argon bei niedrigem Druck gefüllt. Bei stationärer Entladung konnte das Zusatzgas mit Hilfe von Hochvakuumpumpen fast ganz entfernt werden, so daß auf den Spektralaufnahmen nur noch die Spuren der hellsten Gaslinien zu bemerken waren. Bei geeignetem Dampfdruck trat das intensive Leuchten nur im Innern der Hohlkathode auf und war durch eine im Verhältnis zu den Bogenlinien sehr große Intensität der Funkenlinien ausgezeichnet. Der Versuch, die obere Öffnung der Kathode bis auf einen Spalt zu schließen und damit die Kathode der Schülerschen Form zu nähern, führte zu keinem Resultat, denn dadurch wurde die Intensität der Funkenlinien merklich vermindert. Um die meisten Linien des Na^+ auf der Platte zu erhalten, genügte eine Exposition von 5 bis 10 Minuten. Außer den Na-Linien waren auf den Spektralaufnahmen noch Ni-Linien und sehr schwach Ar-Linien vorhanden. Die zu den Messungen benutzten Aufnahmen wurden mit einem großen Quarzspektrographen von Schmidt & Haensch gemacht. Das Spektrum wurde gegen Eisen gemessen. Zur Kontrolle wurde eine Reihe von Ni-Linien genau ausgemessen und mit den Tabellen von Kayser* verglichen. Die Genauigkeit beträgt bei λ 3000 Å etwa $\pm$ 0,05 Å und wächst mit abnehmender Wellenlänge. Die Mehrzahl der beobachteten Na^+-Linien fällt mit den von Foote und Meggers (l. c.) beobachteten Linien zusammen, weist aber eine systematische Verschiebung um etwa 0,3 Å nach Violett auf. Die Wellenlängen der Funkenlinien des Na und die auf das Vakuum reduzierten Schwingungszahlen sind in Tabelle 1 angegeben.

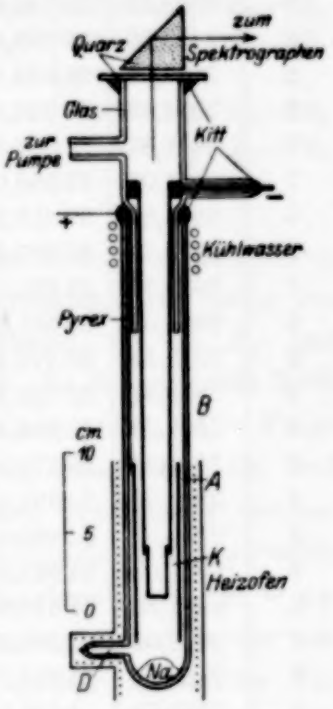


Fig. 1.

* H. Kayser, Tabelle der Hauptlinien der Linienspektra aller Elemente. 1926.

Tabelle 1.

Intensität	λ Å	ν_{vac}	Termkombination	Intensität	λ Å	ν_{vac}	Termkombination
6	2493,19	40 097,2		8	2951,32	33 873,3	
5	2497,09	40 034,5		3	2952,44	33 860,4	
5	2506,34	39 886,8	$^3S_1 - Z_1$	1	2960,20	33 771,7	
4	2510,34	39 823,3		1	2965,79	33 708,0	
3	2515,50	39 741,6		2	2970,74	33 651,8	
1	2530,30	39 509,1		6	2975,10	33 602,5	$^3P_0 - {}^3D_1$
6	2531,56	39 489,2		3	2977,18	33 579,0	
3	2553,59	39 148,8		6	2979,74	33 550,2	
3	2563,35	38 999,8		3	2980,67	33 539,7	$^3P_2 - {}^3\overline{P}_2$
3	2586,32	38 653,4		7	2984,23	33 499,7	
2	2594,99	38 524,3		4	3007,54	33 240,5	$^3P_2 - {}^1\overline{P}_1$
7	2611,87	38 275,3	$^3P_1 - {}^3\overline{P}_0$	4	3009,17	33 221,3	$^3D_1 - Z_1$
7	2661,05	37 568,0	$^3S_1 - Z_4$	6	3015,42	33 153,2	$^1D_2 - Z_4$
6	2671,87	37 415,9	$^3S_1 - Z_5$	1	3017,30	33 132,6	
5	2678,17	37 327,8		6	3029,10	33 003,5	$^3D_2 - Z_1$
3	2808,77	35 591,5		5	3037,11	32 916,5	
5	2809,54	35 581,7	$^3P_2 - {}^3\overline{P}_1$	5	3045,64	32 824,3	
3	2818,33	35 472,4	$^1D_2 - Z_1$	1	3050,32	32 773,9	$^3P_1 - {}^3\overline{P}_2$
3	2829,91	35 326,7	$^1D_2 - Z_2$	6	3053,75	32 737,1	$^1S_0 - Z_2$
4	2839,73	35 204,4	$^1P_1 - {}^3\overline{P}_0$	6	3056,26	32 710,3	$^3P_2 - {}^1D_2$
7	2841,75	35 179,3	$^3P_2 - {}^3D_2$	1	3058,73	33 683,8	
1	2856,54	34 997,1		1	3060,26	32 667,5	
5	2859,52	34 960,6	$^3P_2 - {}^3D_1$	1	3061,36	32 655,8	
3	2861,03	34 942,2	$^1\overline{P}_1 - Z_1$	4	3064,47	32 622,6	$^1\overline{P}_1 - Z_4$
5	2871,35	34 816,6	$^3P_1 - {}^3\overline{P}_1$	4	3066,57	32 600,3	$^3\overline{P}_1 - Z_1$
2	2873,03	34 796,2		1	3070,87	32 554,6	$^3\overline{P}_1 - Z_2$
6	2881,19	34 697,7		6	3074,43	32 516,9	
4	2886,35	34 635,8	$^3P_1 - {}^1S_0$	6	3078,44	32 474,6	$^3P_1 - {}^1\overline{P}_1$
6	2894,03	34 544,8		3	3080,30	32 455,0	$^3P_2 - {}^3D_3$
4	2901,21	34 458,3		10	3092,79	32 323,9	$^3\overline{P}_2 - Z_4$
7	2904,97	34 413,7	$^3P_1 - {}^3D_2$	4	3104,45	32 202,5	
5	2917,62	34 264,7		1	3107,37	32 172,3	$^3\overline{P}_2 - Z_5$
5	2919,12	34 246,9	$^1D_2 - Z_3$	1	3111,43	32 130,3	
2	2919,91	34 237,6		1	3112,82	32 115,9	
4	2921,03	34 224,6	$^3P_0 - {}^3\overline{P}_1$	3	3124,52	31 995,7	$^3D_1 - Z_3$
3	2923,53	34 195,3	$^3P_1 - {}^3D_1$	6	3129,52	31 944,6	$^3P_1 - {}^1D_2$
3	2930,91	34 109,1		5	3135,59	31 882,7	$^3P_0 - {}^1\overline{P}_1$
4	2934,09	34 072,2		2	3137,97	31 858,5	
5	2937,78	34 029,4		2	3145,90	31 778,2	$^3D_2 - Z_3$
4	2945,76	33 937,2		5	3149,31	31 743,8	$^1P_1 - {}^3\overline{P}_1$
5	2947,45	33 917,7		6	3163,87	31 597,7	

Fortsetzung von Tabelle 1.

Intensität	λ Å	ν_{vac}	Termkombination	Intensität	λ Å	ν_{vac}	Termkombination
1	3167,47	31 561,8	$^1P_1 - {}^1S_0$	3	3305,03	30 248,2	
3	3175,16	31 485,4		4	3318,05	30 129,5	$^3\overline{P}_1 - Z_5$
4	3179,17	31 445,7		1	3320,40	30 108,2	
6	3189,91	31 339,8	$^1P_1 - {}^3D_2$	4	3327,75	30 041,7	
6	3212,27	31 121,7	$^1P_1 - {}^3D_1$	?	3366,1*	29 699,5	$^1P_1 - {}^3\overline{P}_2$
2	3216,32	31 082,5		1	3400,07	29 402,8	$^1P_1 - {}^1\overline{P}_1$
4	3226,05	30 989,1		2	3426,93	29 172,2	
4	3234,98	30 903,2	$^3D_1 - Z_4$	1	3462,7	28 871,0	$^1P_1 - {}^1D_2$
3	3251,02	30 750,7	$^3D_1 - Z_5$	10	3533,13	28 295,4	$^3P_2 - {}^3S_1$
6	3258,08	30 684,1	$^3D_2 - Z_4$	8	3631,44	27 529,5	$^3P_1 - {}^3S_1$
3	3260,29	30 663,3		1	3634,81	27 503,9	
5	3274,30	30 532,1	$^3D_2 - Z_5$	6	3711,21	26 937,7	$^3P_0 - {}^3S_1$
8	3285,64	30 427,6		1	4087,7	24 456,7	$^1P_1 - {}^3S_1$
2	3301,39	30 281,6	$^3\overline{P}_1 - Z_4$				

Die beobachteten Linien des Na^+ weisen eine Reihe von konstanten Schwingungsdifferenzen auf, was die Schwingungszahlen einer Reihe von Linien als die Differenzen zweier Reihen von Terme, die als X_i- und Y_i-Terme bezeichnet werden, darzustellen erlaubt. In der zitierten Notiz hat der Verfasser acht X_i- und neun Y_i- Terme angegeben. Die Frage, welchen von den s-, p-, d-Termen des Neonbogenspektrums die festgestellten Terme entsprechen, kann folgendermaßen entschieden werden: In seiner Dissertation hat T. L. de Bruin** festgestellt, daß zwischen den Schwingungszahlen der K^+-Linien, die als Kombinationen der s- und p-Terme angesehen werden können, und den Schwingungszahlen der analogen Linien des Argonbogenspektrums ein ungefähr konstantes Verhältnis besteht, nämlich $\nu K^+ / \nu Ar \backsimeq 1{,}95$. Aus der Tabelle 2 ergibt sich, daß ein analoges ungefähr gleiches Verhältnis $\nu Na^+ / \nu Ne \backsimeq 2{,}07$ besteht, wenn man die vom Verfasser früher (l. c.) für das Na^+ festgestellten Terme X_7, X_4, X_2 und Y_9, Y_8, Y_6, Y_5, Y_2 als analog den s_2-, s_4-, s_5- und p_4-, p_5-, p_7-, p_8-, p_{10}-Termen des Neons ansieht***.

Nachdem eine Analogie zwischen den Termen des Na^+ und Ne festgestellt ist, läßt sie sich leicht vervollständigen. Es gelingt 30 Na^+-

* Fällt mit der Ni-Linie λ 3366,17 zusammen.

** T. L. de Bruin, Onderzoekingen over den bouw van eenige spectra (K_{II}, F_I, F_{II}). Amsterdam 1927.

*** Die Termkombinationen des Neons sind nach Paschen angegeben (Paschen-Götze, Seriengesetze der Linienspektren, S. 30, 1922).

Linien als Kombinationen von 4 s-Termen und 10 p-Termen darzustellen. Die gefundenen s- und p-Terme haben dieselben inneren Quantenzahlen j

Tabelle 2.

Ne		Na^+		
Termkombination	ν	Termkombination	ν	$\nu Na^+ / \nu Ne$
$1s_2 - 2p_4$	14 969,8	$X_7 - Y_9$	31 339,3	2,09
$1s_4 - 2p_4$	16 399,2	$X_4 - Y_9$	34 413,7	2,10
$1s_5 - 2p_4$	16 816,7	$X_2 - Y_9$	35 179,3	2,09
$1s_2 - 2p_5$	14 883,4	$X_7 - Y_8$	31 121,7	2,09
$1s_4 - 2p_5$	16 312,8	$X_4 - Y_8$	34 195,6	2,10
$1s_5 - 2p_5$	16 730,3	$X_2 - Y_8$	34 960,5	2,09
$1s_2 - 2p_7$	14 232,9	$X_7 - Y_6$	29 402,8	2,07
$1s_4 - 2p_7$	15 662,3	$X_4 - Y_6$	32 474,6	2,07
$1s_5 - 2p_7$	16 079,8	$X_2 - Y_6$	33 240,9	2,07
$1s_2 - 2p_8$	13 935,5	$X_7 - Y_5$	28 870,6	2,07
$1s_4 - 2p_8$	15 364,9	$X_4 - Y_5$	31 944,6	2,08
$1s_5 - 2p_8$	15 782,4	$X_2 - Y_5$	32 710,3	2,07
$1s_4 - 2p_{10}$	13 798,5	$X_4 - Y_2$	27 529,5	2,00
$1s_5 - 2p_{10}$	14 215,9	$X_2 - Y_2$	28 295,4	1,99

wie die s- und p-Terme beim Neon. In Tabelle 3 sind die relativen Termgrößen und in Tabelle 4 die beobachteten Termkombinationen angegeben. Dabei wurde willkürlich $p_4 = 47\,400{,}0$ angesetzt.

Tabelle 3.

Termsymbol	Relativer Termwert	j	Termsymbol	Relativer Termwert	j
s_2	78 740,0	1	p_1	43 537,0	0
s_3	81 221,3	0	p_2	46 997,0	1
s_4	81 813,6	1	p_3	47 178,0	0
s_5	82 579,2	2	p_4	47 400,0	2
			p_5	47 618,5	1
			p_6	49 039,5	2
			p_7	49 338,4	1
			p_8	49 869,0	2
			p_9	50 124,2?	3
			p_{10}	54 283,8	1

Die Differenzen der s-Terme des Na^+: $\Delta\nu_1 = s_3 - s_2 = 2481{,}3$; $\Delta\nu_2 = s_4 - s_3 = 592{,}3$; $\Delta\nu_3 = s_5 - s_4 = 765{,}6$; $\Delta\nu_1 : \Delta\nu_2 : \Delta\nu_3 \backsim 4 : 1 : 1{,}3$ haben ein ungefähr gleiches Verhältnis wie die Differenzen der s-Terme des Ne; dasselbe gilt für die p-Terme, wie es aus der Fig. 2

Tabelle 4.

	s_2 1	s_3 0	s_4 1	s_5 2
p_1 0	35 204,4 (4)	—	38 275,3 (7)	—
p_2 1	31 743,8 (5)	34 224,6 (4)	34 816,6 (5)	35 581,7 (5)
p_3 0	31 561,8 (1)	—	34 635,8 (4)	—
p_4 2	31 339,8 (6)	—	34 413,7 (7)	35 179,3 (7)
p_5 1	31 121,7 (6)	33 602,5 (6)	34 195,3 (3)	34 960,6 (5)
p_6 2	29 699,5 (2)	—	32 773,9 (1)	33 539,7 (3)
p_7 1	29 402,8 (1)	31 882,7 (5)	32 474,6 (6)	33 240,5 (4)
p_8 2	28 871,0 (1)	—	31 944,6 (6)	32 710,3 (6)
p_9 3	—	—	—	32 455,0 (3)?
p_{10} 1	24 456,7 (2)	26 937,7 (6)	27 529,5 (8)	28 295,4 (10)

zu ersehen ist. Es läßt sich weiter eine Gruppe von Z_i-Termen aufstellen, die mit den p-Termen kombinieren und in Analogie zum Ne als d- und höhere s-Terme angesehen werden können. In Tabelle 5 sind die relativen Termgrößen dieser Terme und in Tabelle 1 die beobachteten Termkombinationen angegeben.

Tabelle 5.

Termsymbol	Relativer Termwert	j
Z_1	14 396,9	2
Z_2	14 441,6	?
Z_3	15 622,3	?
Z_4	16 715,6	2
Z_5	16 867,7	2

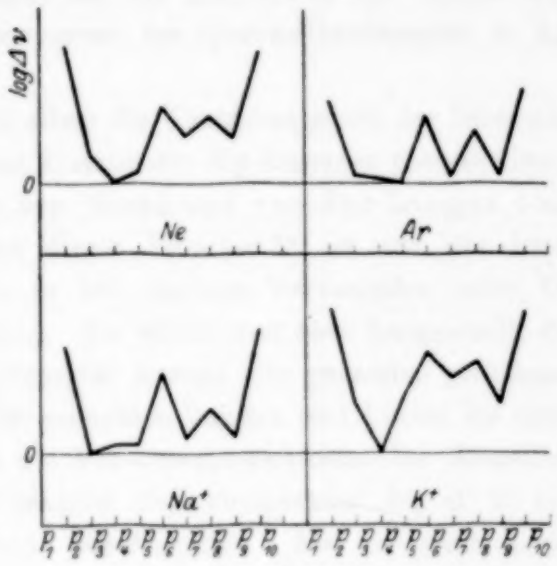


Fig. 2.

Nach der modernen Spektralsystematik sind die Serien der Edelgase als Singuletts und Tripletts anzusehen*. In Tabelle 6 sind die alten und neuen Termsymbole entsprechend zusammengestellt.

* F. Hund, Linienspektren und periodisches System der Elemente, S. 199, 1927.

Tabelle 6.

Termsymbole nach Paschen	s_2	s_3	s_4	s_5	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5	p_6	p_7	p_8	p_9	p_{10}
Termsymbole nach Hund	$^1P_1$	$^3P_0$	$^3P_1$	$^3P_2$	$^3\overline{P}_0$	$^3\overline{P}_1$	$^1S_0$	$^3D_2$	$^3D_1$	$^3\overline{P}_2$	$^1\overline{P}_1$	$^1D_2$	$^3D_3$	$^3S_1$

In Tabelle 1 sind die beobachteten Termkombinationen in neuer Bezeichnung angegeben.

Da wir die absoluten Termwerte nicht kennen, bleibt die Frage, ob die gefundenen p-Terme den $2p$- oder $3p$-Termen des Ne analog sind, offen. Da nach den Messungen von Foote und Meggers* das Ionisationspotential des $Na^+ : J = 49\,\nu$ etwa doppelt so groß wie das Ionisationspotential des Ne ist, liegt es nahe, diese Terme als $2p$-Terme anzusprechen.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. D. S. Roschdestwensky für das beständige Interesse an meiner Arbeit meinen Dank aussprechen.

Leningrad, Optisches Institut, März 1928.

* P. D. Foote und W. F. Meggers, l. c.

Zur Kenntnis der Fluoreszenz des Quecksilberdampfes.

Von **Henryk Niewodniczański** in Wilna.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 2. April 1928.)

1. Anschließend an die Ergebnisse einer früheren Arbeit, über welche kurz berichtet wird, wird die Emission der Linie λ 1849 Å in Fluoreszenzstrahlung des Hg-Dampfes mit negativem Resultat gesucht. 2. Das Spektrum der Fluoreszenzstrahlung, mit einem Al-Funken angeregt, wird bei Überhitzung des Hg-Dampfes von 245 bis 910° C untersucht. Dabei ergibt sich, daß die kontinuierliche Bande mit dem Intensitätsmaximum bei etwa λ 3300 Å einen wesentlich anderen Verlauf der Intensität zeigt, als die anderen Banden. 3. Bei Anwesenheit von Wasserstoff werden im Fluoreszenzspektrum alle Linien und Banden viel schwächer, ausgenommen die Bande mit der langwelligen Grenze bei λ 2349 Å, deren Intensität unverändert bleibt. 4. Aus dem Intensitätsverlauf der Fluoreszenzbanden wird auf die Träger dieser Banden geschlossen. 5. Es wird auch im gesättigten Hg-Dampf die Fluoreszenzbande mit der langwelligen Grenze bei λ 2349 Å untersucht. Ihre Intensitätsverminderung mit steigender Dampfdichte wird auf Grund der Absorptionsaufnahmen durch die steigende Bandenabsorption gedeutet.

I. Einleitung.

Die Experimente, über welche in der vorliegenden Mitteilung berichtet wird, wurden im Anschluß an die Ergebnisse der früher ausgeführten Arbeit* über die Fluoreszenz des Quecksilberdampfes in Angriff genommen.

In dieser Arbeit* wurde vor allem die Unabhängigkeit der Intensität der Fluoreszenzstrahlung von der Frische des Hg-Dampfes nachgewiesen, was nicht mit den Folgerungen von Wood und van der Lingen übereinstimmt. Nach den Ansichten dieser Forscher** ist nur der frisch gebildete Quecksilberdampf, wie er bei starkem Verdampfen oder Destillation entsteht, fluoreszenzfähig. Es wurde nun aber festgestellt, daß im gesättigten Hg-Dampf die Intensität sowohl der gesamten sichtbaren Fluoreszenzstrahlung, als auch der einzelnen Banden und Linien im sichtbaren und ultravioletten Gebiet des Fluoreszenzspektrums bei demselben erregenden Lichte nur eine Funktion der Temperatur ist, d. h. eine Funktion hauptsächlich der Dichte des Dampfes. Als erregende Lichtquellen wurden bei diesen Versuchen benutzt: Al-, Cd- und Zn-Funken, eine wassergekühlte Quecksilberbogenlampe (Kromayertyp) und die mit

---

* H. Niewodniczański, C. R. Soc. Pol. Phys. **3**, 31, 1927; über einige Ergebnisse dieser Arbeit wurde in Nature **117**, 555, 1926 und **118**, 877, 1926 berichtet.

** R. W. Wood, Proc. Roy. Soc. (A) **99**, 362, 1921 und R. W. Wood and J. S. van der Lingen, Astrophys. Journ. **54**, 149, 1921.

einem Quarzmonochromator aus dem Spektrum dieser Lampe ausgesonderte Linie λ 2537 Å. Für den ungesättigten Hg-Dampf (im zugeschmolzenen Quarzgefäß, welches gleichmäßig erhitzt war) wurde gefunden, daß bei Überhitzung des Dampfes von 245 bis 350° C die Intensität der sichtbaren Fluoreszenz und das Fluoreszenzspektrum praktisch unverändert bleiben. Die Ergebnisse der Experimente von Wood und van der Lingen wurden durch die Anwesenheit fremder Gase im Quecksilberdampf (hauptsächlich Wasserstoff), welche während der Destillation des Quecksilbers aus dem mehr erhitzten Teile des Gefäßes entfernt werden konnten, gedeutet*.

Es wurde auch in dem Spektrum der Fluoreszenzstrahlung des gesättigten Hg-Dampfes die Abhängigkeit der Intensität der Resonanzlinie λ 2537 Å von der Temperatur des Dampfes untersucht. Bei Anregung mit dem Al-Funken erscheint die Linie λ 2537 Å, bei längeren Expositionen, schon bei etwa 100° C. Mit steigender Temperatur des Dampfes nimmt ihre Intensität allmählich zu und erreicht bei etwa 230° C einen maximalen Wert. Die Linie λ 2537 Å ist von ihrer schwächeren Nachbarlinie λ 2539 Å begleitet, welche auch in der Absorption auftritt. Bei höher steigender Temperatur des Dampfes wird die Intensität der Linie λ 2537 Å rasch schwächer und bei etwa 265° C verschwindet die Linie ganz; die auf der langwelligen Seite dieser Linie gelegene Bande samt der Linie λ 2539 Å verschwindet jedoch erst bei etwa 280° C. Außerdem wurde in dem Spektrum der mit einem Al-Funken angeregten Fluoreszenz das Auftreten der Linie λ 4358 Å nachgewiesen**.

Es wurde in dieser Arbeit versucht, sich eine Vorstellung über den Mechanismus der Anregung der Fluoreszenz des Quecksilberdampfes mit dem Lichte der Funken zu bilden. Bei diesen Betrachtungen wurde angenommen, daß der unangeregte Dampf nur aus Hg-Atomen besteht; denn nimmt man zur Erklärung der sehr kräftigen Fluoreszenz und besonders der Bandenabsorption an, daß Hg_2-Moleküle im unangeregten

---

* Anmerkung bei der Korrektur. Die Richtigkeit dieser Erklärung wurde in der Arbeit von P. Pringsheim und A. Terenin (ZS. f. Phys. **47**, 330, 1928) nachgewiesen, welche dem Verfasser erst nach Abschluß dieser Mitteilung bekannt wurde.

** Neuerdings haben die Versuche, welche im Physikalischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt wurden, ergeben, daß in dem Fluoreszenzspektrum des Hg-Dampfes, mit einem Al-Funken angeregt, außer der Linie λ 4358 Å ($2\,^3P_1 - 2\,^3S_1$) auch die beiden anderen schwächeren Linien des sichtbaren Tripletts λ 5461 Å ($2\,^3P_2 - 2\,^3S_1$) und λ 4047 Å ($2\,^3P_0 - 2\,^3S_1$) auftreten.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. W. Gerlach, bin ich für die Anregung zu diesen Versuchen und die Überlassung der Hilfsmittel seines Instituts zu herzlichem Dank verpflichtet.

Dampfe vorhanden sind, so führt dies mit Notwendigkeit zu dem Schlusse, daß diese Moleküle eine größere Konzentration besitzen; dies widerspricht aber den Ergebnissen der $\frac{C_p}{C_v}$- und Dichte-Messungen. Der Annahme von Wood, daß die Hg_2-Moleküle, welche fluoreszenzfähig sind, die flüssige Oberfläche des Quecksilbers verlassen und dann erst nach einiger Zeit zerfallen, widersprechen sowohl die oben erwähnten Ergebnisse über die Unabhängigkeit der Fluoreszenz von der Frische des Dampfes als auch die Versuche des Verfassers* über die Absorption des frisch gebildeten Hg-Dampfes.

Dort wurde die Vermutung ausgesprochen, daß als erste Stufe bei der Anregung der Fluoreszenz des Hg-Dampfes mit dem Lichte der Funken die Überführung des Hg-Atoms in den Zustand $2\,^1P_1$ stattfindet. Auch wurde bestätigt, daß die Fluoreszenz durch diejenigen Linien des Al-, Cd- oder Zn-Funkens angeregt wird, welche in der Nähe der Absorptionslinie λ 1849 Å ($1\,^1S_0 - 2\,^1P_1$) auf ihrer langwelligen Seite liegen, und zwar kann ein Funke desto stärkere Fluoreszenz anregen, je stärker diese Linien in seinem Spektrum sind und je näher sie der Linie λ 1849 Å liegen; im Spektrum des Al-Funkens z. B., welcher die stärkste Fluoreszenz erregt, sind es hauptsächlich die intensiven Linien λ 1862 Å und λ 1854 Å. Der Mechanismus einer solchen Anregung des Hg-Atoms kann durch den Dreierstoß von zwei Atomen und einem Lichtquantum, welcher durch Born und Franck** eingeführt wurde, erklärt werden. Bei einem solchen Zusammenstoß reicht die Energie des Lichtquantums vereint mit einem entsprechenden Teile der gegenseitigen kinetischen Energie der zusammenstoßenden Atome zur Anregung des einen von diesen Atomen aus.

Das angeregte Hg-Atom kann aus dem $2\,^1P_1$-Zustand in den normalen Zustand zurückkehren und die Emission der Linie λ 1849 Å hervorrufen. Wenn aber vor der Rückkehr des Elektrons auf das normale Energieniveau ein Zusammenstoß mit einem unangeregten Atom erfolgt, so sind unter anderen Fällen auch folgende möglich:

1. Ein unelastischer Zusammenstoß, bei welchem das angeregte Atom aus dem $2\,^1P_1$-Zustand in einen der drei Zustände $2\,^3P_{0,1,2}$ übergeht, der Energieüberschuß wird in die kinetische Energie der zusammenstoßenden Atome umgewandelt.

2. Wenn die Atome mit einer genügend großen gegenseitigen Geschwindigkeit (mindestens ungefähr 1 Volt) zusammenstoßen, kann das angeregte Atom aus dem $2\,^1P_1$-Zustand in den energetisch höheren $2\,^3S_1$-

* l. c.

** M. Born und J. Franck, ZS. f. Phys. **31**, 411, 1925.

Zustand übergeführt werden; von diesem 2^3S_1-Zustand geht das Atom in einen der drei Zustände $2^3P_{0,1,2}$ bei der Emission einer der Linien des sichtbaren Tripletts über (bei der Fluoreszenzerregung mit dem Al-Funken ist eine optische Überführung des Atoms aus dem 2^1P_1- in den 2^3S_1-Zustand wahrscheinlich).

3. Es entsteht ein metastabiles Hg_2-Molekül, bei dessen Zerfall in zwei normale Atome eine der Frequenzen der kontinuierlichen Fluoreszenzbande, welche sich von der Wellenlänge λ 2349 Å in der Richtung der kurzen Wellenlängen erstreckt, emittiert wird.

In den Fällen 1. und 2. wird der 2^3P_1-Zustand erreicht. Von diesem Zustande können die Hg-Atome in den normalen 1^1S_0-Zustand bei Emission der Strahlung von der Wellenlänge λ 2537 Å zurückkehren. Bei steigender Dichte des Dampfes wird aber die mittlere Zeit zwischen den Zusammenstößen der Atome kleiner und die Zusammenstöße der angeregten Atome im 2^3P_1-Zustand häufiger. Solche Zusammenstöße führen in der Folge zu der Emission der kontinuierlichen Fluoreszenzbanden; dies wird durch die Tatsache bestätigt, daß, abgesehen von dem sichtbaren Triplett, das Spektrum der Fluoreszenzstrahlung an der langwelligen Seite der Linie λ 2537 Å sowohl bei Funkenanregung wie auch bei monochromatischer Anregung mit der Linie λ 2537 Å das gleiche ist. Bei einem Teile solcher Zusammenstöße ist die Überführung der Atome vom 2^3P_1- in den 2^3P_0-Zustand möglich. Es dürfte aber sehr wahrscheinlich sein, daß gleichzeitig bei manchen Zusammenstößen der Hg-Atome im 2^3P_1-Zustand (und vielleicht auch im 2^3P_0-Zustand) mit unangeregten Atomen sich metastabile Hg_2-Moleküle bilden, welche beim Zerfall in zwei normale Atome* die Lichtfrequenzen sämtlicher Fluoreszenzbanden emittieren, ausgenommen die Bande, die oben unter 3. erwähnt ist.

Es wurde von Houtermans** versucht, den Mechanismus dieser kontinuierlichen Emission zu erklären.

II. Über Versuche zur Ermittlung der Linie λ 1849 Å im Spektrum der mit einem Al-Funken angeregten Fluoreszenzstrahlung des Quecksilberdampfes.

Wenn die Vermutung richtig ist, daß die Überführung des normalen Hg-Atoms in den 2^1P_1-Zustand unmittelbar nach der Belichtung des

* Bei weiteren Zusammenstößen und vermutlich auch im magnetischen Felde von mindestens 15 000 Gauß, übereinstimmend mit den Versuchen von Franck und Grotrian, ZS f. Phys. **6**, 32, 1921.

** F. G. Houtermans, ZS. f. Phys. **41**, 140, 1927.

Quecksilberdampfes mit dem Lichte eines Al-, Cd- oder Zn-Funkens als erste Stufe der Anregung der Fluoreszenz erfolgt, so wäre bei solcher Anregung auch die Emission der Linie λ 1849 Å ($1\,^1S_0 - 2\,^1P_1$) durch einen Teil der angeregten Atome zu erwarten. Die Auffindung dieser Linie würde die oben erwähnte Voraussetzung über die Anregung der Fluoreszenz des Quecksilberdampfes mit dem Lichte der Funken direkt bestätigen. Sie zu finden, war Ziel der im folgenden beschriebenen Versuche.

Eine große Schwierigkeit bei den spektroskopischen Untersuchungen in dem Gebiet der Linie λ 1849 Å besteht in der Absorptionswirkung der O_2-Moleküle der atmosphärischen Luft. Schmidt*, welcher die Absorptionsbanden der Luft im Wellenlängengebiet von 2000 bis 1840 Å untersuchte, hat gefunden, daß diese Banden dem Luftsauerstoff zugeschrieben werden müssen, zumal Stickstoff und Kohlensäure in diesem Spektralgebiet keine Absorption zeigen. Rump** gelang es als erstem, die Emission der Linie λ 1849 Å in der Resonanzstrahlung dadurch zu beobachten, daß er auf dem ganzen Lichtwege zwischen dem Resonanzgefäß und der im Spektrographen befindlichen photographischen Platte die Luft durch CO_2 ersetzte. Bei den hier mitgeteilten Versuchen wurde auch dieses Verfahren benutzt.

Der kleine Fuesssche Quarzspektrograph wurde abgedichtet und sein Spalt mittels einer Messingröhre mit dem planparallelen Quarzfenster eines Bergkristallgefäßes verbunden. Das Gefäß enthielt eine kleine Menge Quecksilber und wurde nach dem Evakuieren zugeschmolzen (es wurden nacheinander drei solcher Gefäße benutzt). Einige Stunden vor und während der Belichtung wurde ein Strom von CO_2 durch sämtliche Teile des Spektrographen wie auch durch den Raum zwischen Spalt und Quarzgefäß hindurchgeblasen. Die Platten wurden nach dem Verfahren von Ducleaux und Jeantet*** mit Paraffinöl sensibilisiert. Auf diese Weise kommen die O_2-Absorptionsbanden, die ohne CO_2-Strom auf dem kontinuierlichen Grunde des Funkenspektrums deutlich bemerkbar sind, vollständig zum Verschwinden.

Das Quarzgefäß befand sich in einem elektrischen Ofen, der eine seitliche Öffnung für den Eintritt des Anregungslichtes hatte. Es wurde von einem starken Al-Funken seitlich beleuchtet; die Elektroden der Funkenstrecke wurden in möglichste Nähe des Gefäßes gebracht. Der

* E. Schmidt, ZS. f. Phys. **31**, 475, 1925.
** W. Rump, ebenda **31**, 901, 1925.
*** J. Ducleaux und P. Jeantet, Rev. d'Opt. **2**, 384, 1923.

Funke wurde aus dem Sekundärkreis eines Resonanztransformators der Firma Hans Boas gespeist, welcher mit 2 kW Wechselstrom betrieben wurde. Parallel der Funkenstrecke lag eine Batterie von Mościcki-Kondensatoren von der Kapazität etwa 10000 cm.

In den Spektren, welche bei diesen Versuchen erhalten wurden, sind auch die Al-Linien des zerstreuten Funkenlichtes besonders stark.

Wegen der Anwesenheit der sehr intensiven Hg-Absorptionsbande schon bei ziemlich kleinen Dampfdichten, welche sich von λ 1849 Å in der Richtung der größeren Wellenlängen erstreckt (Fig. 4), wurden die starken Aluminiumlinien λ 1854 Å und λ 1862 Å bei der Temperatur des gesättigten Hg-Dampfes oberhalb 100 bis 110° C, auch bei längeren Expositionen, kaum bemerkbar. Es ist sehr wahrscheinlich, daß bei den Untersuchungen von Terenin* diese Absorptionsbande neben der Luftsauerstoffabsorption verhinderte, die Emission der Linie λ 1849 Å selbst in Fluoreszenzstrahlung zu finden. Deswegen sollte auch das Auftreten der Linie λ 1849 Å bei kleinen Dampfdichten untersucht werden.

Es wurden viele Aufnahmen des Fluoreszenzspektrums gemacht, bei welchen die Dichte des Hg-Dampfes den verschiedenen Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und 120° C entsprechend konstant gehalten wurde. Die Belichtungszeiten betrugen bis 8 Stunden. Obwohl jedoch die entsprechenden Teile der Spektrogramme mittels eines thermoelektrischen Mikrophotometers (mit der Mikrothermosäule und Galvanometer von Moll) untersucht wurden, konnte die Emission der Linie λ 1849 Å durch diese Prüfung des Fluoreszenzspektrums nicht mit genügender Sicherheit festgestellt werden. Dieses Suchen wurde dadurch besonders erschwert, daß in dem Spektrum des Al-Funkens einige schwache Linien unterhalb λ 1854 Å beobachtet wurden, von denen sich eine in der Nähe der Wellenlänge λ 1849 Å befindet.

Der negative Erfolg dieser Versuche darf aber nicht als Widerspruch gegen die oben erwähnte Voraussetzung über die Art der Anregung der Quecksilberatome mit dem Funkenlicht betrachtet werden. Das Nichtauftreten oder nur sehr schwache Auftreten der Emissionslinie λ 1849 Å bei Belichtung des nur wenig erhitzten Quecksilberdampfes (in welchem Rump** die Reemission dieser Linie bei der Anregung mit gekühltem Hg-Bogen beobachtet hat) mit einem Al-Funken kann erklärt werden durch die sehr kleine Wahrscheinlichkeit der Dreierstöße von zwei Atomen

* A. Terenin, ZS. f. Phys. **31**, 26, 1925.
** l. c.

und einem Lichtquant, bei welchen die Anregung der Ag-Atome erfolgt. Bei größeren Dampfdichten, wenn die Anregung häufiger ist (in Fluoreszenz wird die Linie λ 2537 Å beobachtet), kann die Unmöglichkeit der Emission der Linie λ 1849 Å durch die starke Bandenabsorption in der Umgebung dieser Linie und durch die Annahme erklärt werden, daß die Verweilszeit des Hg-Atoms in dem 2^1P_1-Zustande, welche wahrscheinlich wesentlich größer als im 2^3P_1-Zustande ist*, größer als die mittlere Zeit zwischen den zwei Zusammenstößen der Atome ist. Bei den Zusammenstößen wird ein Teil der Atome von dem 2^1P_1- in einen der drei 2^3P-Zustände übergeführt, teilweise werden auch metastabile Hg_3-Moleküle gebildet, bei deren Zerfall die einzelnen Frequenzen der weiteren ultravioletten kontinuierlichen Bande (welche in Fig. 2 und 3 durch d bezeichnet ist) emittiert werden. In ähnlicher Weise ist die Linie λ 2537 Å im Fluoreszenzspektrum ausgelöscht, wenn die Temperatur des gesättigten Hg-Dampfes höher als 265° C ist.

Die Überführung der normalen Hg-Atome in den 2^1P_1-Zustand bei Anregung mit dem Lichte eines Al-Funkens wurde auch in der Arbeit von Winans** bestätigt. Winans hat ein Gemisch von Hg-Dampf mit Zn-Dampf mittels eines Al-Funkens beleuchtet und in dem Spektrum der sensibilisierten Fluoreszenz von Zink auch solche Linien, deren Emission nur durch die Zusammenstöße der Zn-Atome mit Hg-Atomen im 2^1P_1-Zustande angeregt sein konnten, beobachtet.

III. Die Fluoreszenz des überhitzten Hg-Dampfes.

In der Einleitung sind die Ergebnisse der früheren Versuche des Verfassers über die Fluoreszenz des überhitzten Quecksilberdampfes kurz beschrieben. Bei der Überhitzung des Dampfes von 245 bis 350° C wird die Intensität der sichtbaren Fluoreszenz wie auch das Fluoreszenzspektrum praktisch nicht geändert.

Im folgenden wurde die Fluoreszenz des noch mehr überhitzten Dampfes untersucht.

Die Fluoreszenz wurde in einem evakuierten und zugeschmolzenen Quarzrohr, welches auf der einen Seite mit einer planparallelen Quarzplatte verschlossen war, erregt. Das Gefäß enthielt eine solche Menge von Quecksilber, welche bei der Temperatur von etwa 245° C restlos verdampfte Das Quarzrohr befand sich in einem von allen Seiten

* R. Dearle, Proc. Roy. Soc. (A) **92**, 608, 1916.
** J. G. Winans, Phys. Rev. **30**, 1, 1927.

geschlossenen elektrischen Ofen, welcher zwei Quarzfenster hatte, das eine seitliche für den Eintritt des erregenden Lichtes und das andere für die Beobachtung der Fluoreszenzstrahlung. Die Temperatur wurde mittels eines Thermoelementes aus Platin und Platin-Rhodium gemessen, dessen Lötstelle dicht an der Wand des Quarzgefäßes befestigt war. Als anregende Lichtquelle wurde der oben beschriebene Al-Funke benutzt.

Die Dampfdichte blieb bei diesen Versuchen konstant, entsprechend derjenigen des gesättigten Dampfes bei ungefähr 245° C; nur die Temperatur des Dampfes wurde variiert.

Die unmittelbaren visuellen Beobachtungen zeigten, daß bei starker Überhitzung die sichtbare Fluoreszenz allmählich schwächer wird, um bei ungefähr 650° C ganz zu verschwinden.

Das Fluoreszenzspektrum wurde nacheinander mit einem großen und einem kleinen Quarzspektrographen von Fuess aufgenommen; die bei dem kleinen Quarzspektrographen benutzten Platten wurden mit Paraffinöl sensibilisiert.

In Fig. 1 sind die mit dem größeren Quarzspektrographen aufgenommenen Fluoreszenzspektren dargestellt. Die Belichtungszeit bei allen Spektren war die gleiche (15 Minuten). In diesen Spektren gehören alle Linie, außer der Linie λ 2537 Å, dem zerstreuten Lichte des erregenden Al-Funkens an.

Man sieht deutlich, daß mit steigender Temperatur des Dampfes die kontinuierliche Bande *a*, deren Intensitätsmaximum in der Nähe von λ 4850 Å liegt, allmählich schwächer wird und bei 600 bis 700° C vollständig verschwindet. Einen ähnlichen Verlauf der Intensitätsänderung hat auch die Linie λ 2537 Å (*c*), nur mit dem Unterschied, daß noch bei 805° C eine schwache Spur dieser Linie sichtbar bleibt.

Einen wesentlich anderen Intensitätsverlauf zeigt die Bande *b*, mit dem Maximum der Intensität bei ungefähr λ 3300 Å. Diese Bande ist bei ungefähr 300° C noch ziemlich schwach, mit steigender Temperatur wird sie viel stärker, erreicht die maximale Intensität etwas oberhalb 500° C und wird dann mit weiter steigender Temperatur allmählich wieder schwächer; bei etwa 910° C ist die Intensität dieser Bande schon sehr gering.

Auf diesen Aufnahmen läßt sich bei λ 2349 Å auch die schwache Spur des Kopfes der weiteren ultravioletten Bande *d* beobachten; man kann zugleich auf den drei unteren Spektren bemerken, daß die Intensität mit steigender Temperatur des Dampfes stufenweise abnimmt.

Die Abnahme der Intensität der Linie λ 2537 Å mit steigender Temperatur läßt sich durch die steigende auslöschende Wirkung der fort-

während öfter auftretenden Zusammenstöße der Atome im $2\,^3P_1$-Zustand mit unangeregten Atomen erklären. Durch Vergleich mit dem Schwinden der Linie λ 2537 Å in der Fluoreszenzstrahlung des gesättigten Hg-Dampfes wird diese Erklärung gewissermaßen auch quantitativ plausibel. Denn zugleich mit dem vollständigen Verschwinden der Linie λ 2537 Å bei der Überhitzung des Dampfes von 245 bis 910° C verkleinert sich die mittlere Zeit zwischen zwei Zusammenstößen der Atome 1,51 mal. Analog

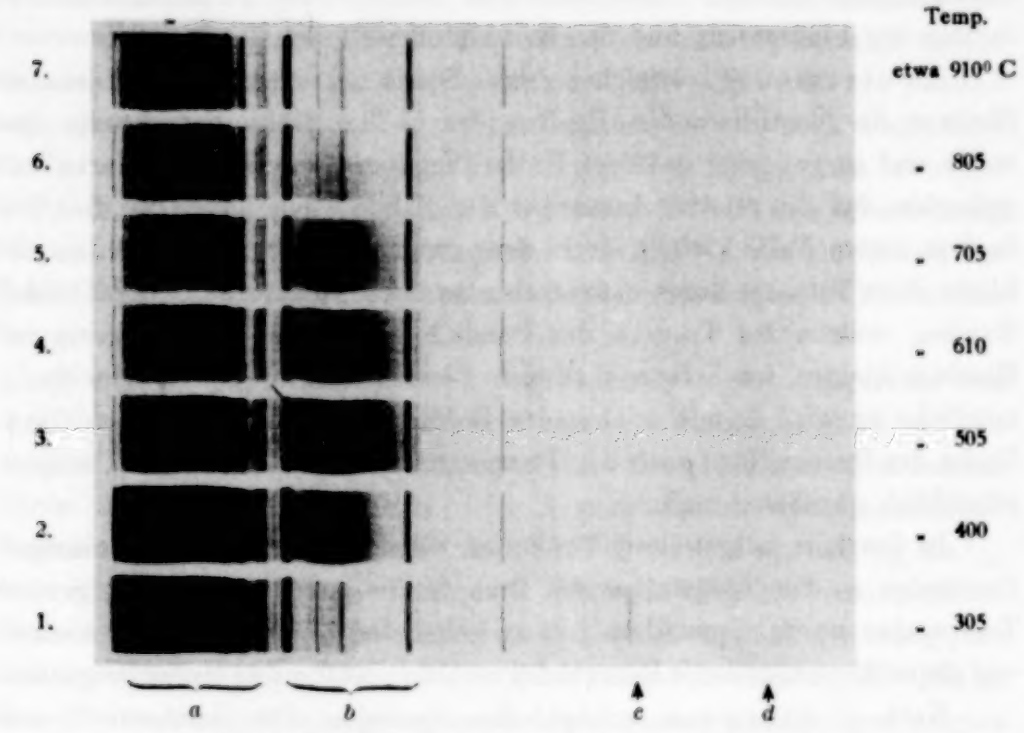


Fig. 1. Fluoreszenzspektren des überhitzten Hg-Dampfes.
a Kontinuierliche Bande mit dem Intensitätsmaximum bei etwa λ 4850 Å.
b Kontinuierliche Bande mit dem Intensitätsmaximum bei etwa λ 3300 Å.
c Linie λ 2537 Å mit Bande an ihrer langwelligen Seite.
d Langwellige Grenze der kontinuierlichen Bande bei λ 2349 Å.

hierzu vermindert sich bei der Erwärmung des gesättigten Hg-Dampfes von 245 bis 265° C, wenn die Emission der Linie λ 2537 Å ganz aufhört, die mittlere Zeit zwischen zwei Zusammenstößen ungefähr 1,65 mal; die letztere Zahl muß aber etwas größer als die vorhergehende sein, weil bei der Erwärmung des gesättigten Dampfes sich gleichzeitig mit seiner Dichte die Anzahl der angeregten Atome vergrößert.

Einen dem hier mitgeteilten ähnlichen Verlauf der Bandenfluoreszenz des Quecksilberdampfes hat auch Lord Rayleigh beschrieben*. Er

* Lord Rayleigh, Nature **118**, 787, 1926.

beobachtete nämlich das Verschwinden der sichtbaren Fluoreszenz (der Bande *a*) und das Übrigbleiben der Bande *b* im Leuchten eines mit einem Al-Funken zur Fluoreszenz angeregten Dampfstromes von Quecksilber, welches durch ein enges Quarzrohr destillierte, während dieses Rohr stark erhitzt war. In diesem Versuche wurde durch die starke Heizung des Rohres nicht allein die Temperatur des Dampfes, sondern gleichzeitig auch seine Dichte und wegen der Veränderung der Geschwindigkeit des destillierenden Dampfstromes auch das Zeitintervall zwischen der Anregung der Fluoreszenz und der beobachteten Emission geändert.

Houtermans*, welcher das Spektrum des fluoreszierenden Stromes des destillierenden Hg-Dampfes in der Nähe der Anregungsstelle und in gewisser größerer Entfernung von ihr photographierte, hat gefunden, daß die relative Intensität der Bande *b* gegenüber der Bande *a* in dem ersten Falle kleiner als in dem zweiten war. Houtermans erklärte diese Tatsache durch die verschiedene Lebensdauer der Träger beider Banden, welche bei Trägern der Bande *b* größer und bei Trägern der Bande *a* kleiner ist. Jedoch scheint diese Erklärung nicht die einzig mögliche zu sein, da mit wachsender Entfernung von der flüssigen Oberfläche des Quecksilbers auch die Temperatur und die Dichte des Dampfes allmählich abnehmen muß.

In den hier mitgeteilten Versuchen wurde dagegen nur ein einziger Parameter — die Temperatur des Dampfes — geändert. Mit steigender Temperatur wurde die mittlere Zeit zwischen den Zusammenstößen kleiner und die mittlere kinetische Energie der zusammenstoßenden Moleküle größer.

Nach Houtermans erfolgt die Emission der kontinuierlichen Fluoreszenzbanden während des Zerfalls der angeregten metastabilen Hg_2-Moleküle; die Bande *a* entsteht bei der Dissoziation solcher Hg_2-Moleküle, bei welchen eines von beiden Atomen sich im Zustande $2\,^3P_1$ befindet; für die Bande *b* sind entsprechend die Hg_2-Moleküle mit einem Atom im $2\,^3P_0$-Zustand verantwortlich.

Man kann den hier betrachteten Intensitätsverlauf der Banden *a* und *b* im ruhenden Dampfe gar nicht durch die verschiedene Lebensdauer der beiden Arten von Hg_2-Molekülen, wie es Houtermans bei der Destillation des fluoreszierenden Dampfes machen konnte, erklären. Es bleibt nur die Erklärung, daß die Konzentrationen der beiden im Dampfe entstehenden Molekülarten von der Temperatur abhängig sind. Wenn wir annehmen, daß die Hg_2-Moleküle — Träger der Bande *a* — bei der Vereinigung der

* l. c.

im $2\,^3P_1$-Zustand befindlichen Atome mit den normalen Atomen entstehen, so ist die Abnahme der Intensität der Bande *a* mit steigender Temperatur infolge der Abnahme der Konzentration der im Dampfe vorhandenen, im $2\,^3P_1$-Zustand befindlichen Atome (diese ist durch die Verminderung der Intensität der Linie λ 2537 Å nachgewiesen) leicht zu verstehen. Bei den Stößen wird ein Teil der Hg-Atome aus dem $2\,^3P_1$-Zustand in den metastabilen Zustand $2\,^3P_0$ übergeführt, und zwar wird dieser Teil mit der wachsenden Stoßzahl größer. Das verursacht aber die Zunahme der Konzentration der Hg_2-Moleküle mit einem Atom im $2\,^3P_0$-Zustand, welche wir als die Träger der Bande *b* betrachten. Die Intensität der Bande *b* muß also mit steigender Temperatur zunehmen, was auch beobachtet wurde. Bei weiter steigender Überhitzung des Hg-Dampfes oberhalb 600° C wird aber die Bande *b* allmählich schwächer. Diese Erscheinung läßt sich vielleicht durch die Annahme, daß die Wahrscheinlichkeit der Molekülbildung während der Zusammenstöße mit steigender kinetischer Energie der Atome kleiner wird, erklären.

Nachdem das Gefäß während drei Stunden in der Temperatur von ungefähr 920° C geheizt war, änderte sich die Fluoreszenzfähigkeit des in ihm enthaltenen Quecksilberdampfes. Die sichtbare Fluoreszenz wurde nämlich viel schwächer; die Intensitäten der kontinuierlichen Banden *a* und *b*, gleichwie der Linie λ 2537 Å wurden bis auf $^1/_{15}$ bis $^1/_{20}$ ihrer ursprünglichen Größe vermindert. Dagegen blieb die kontinuierliche Fluoreszenzbande *d*, welche sich von λ 2349 Å in der Richtung der kürzeren Wellenlängen erstreckt, in ihrer Intensität ungeändert. Die in dem Fluoreszenzgefäße angeregten elektrodenlosen Entladungen zeigten die Anwesenheit von Wasserstoff, welcher durch die stark erhitzten Quarzwände des Rohres hineindiffundierte.

Die Auslöschung der Linie λ 2537 Å und der Banden *a* und *b* im Fluoreszenzspektrum kann durch die unelastischen Zusammenstöße der Hg-Atome in den Zuständen $2\,^3P_1$ und $2\,^3P_0$ mit den H_2-Molekülen, welche Dissoziation dieser Moleküle verursachen, erklärt werden. Der wahrscheinliche Wert für die Größe der Dissoziationsarbeit der H_2-Moleküle beträgt nach den Messungen von Witmer* 4,34 Volt, während die Energie des Hg-Atoms im $2\,^3P_1$-Zustand ungefähr 4,9 Volt und im $2\,^3P_0$-Zustand 4,68 Volt beträgt. Es ist bekannt, daß viel häufiger solche unelastischen Zusammenstöße der angeregten Atome auftreten, bei welchen die übrigbleibende (in die kinetische Energie der zusammenstoßenden

* E. E. Witmer, Phys. Rev. **28**, 1223, 1926.

Atome sich umwandelnde) Energie kleiner ist. Dies ist nämlich der Fall bei der vernichtenden Wirkung des Wasserstoffs auf die Anregungszustände 2^3P_1 und 2^3P_0 der Hg-Atome. Dagegen sollten die Hg-Atome im 2^1P_1-Zustande (ihre Energie ist ungefähr 6,7 Volt) viel weniger durch die Zusammenstöße mit den H_2-Molekülen beeinflußt werden. Dies wurde auch durch die Experimente von Winans* bestätigt. Die ungeschwächte Intensität der Bande *d* zeigt den Zusammenhang der diese Bande emittierenden Gebilde mit dem 2^1P_1-Zustand des Hg-Atoms. Es

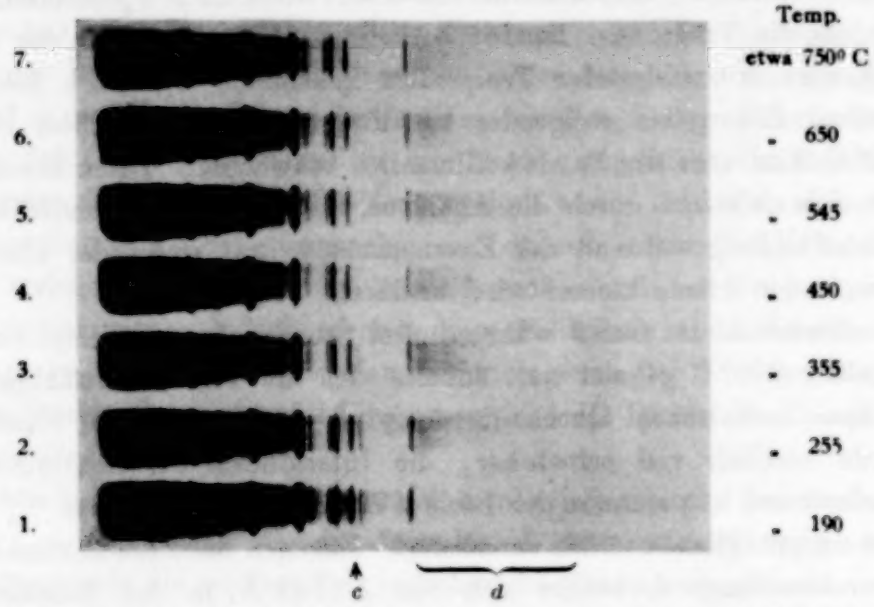


Fig. 2. Fluoreszenzspektren: 1. des gesättigten, 2. bis 7. des überhitzten Hg-Dampfes.
c Linie λ 2537 Å.
d Kontinuierliche Bande mit langwelliger Grenze bei etwa λ 2349 Å.

sind wahrscheinlich, wie schon oben erwähnt, die metastabilen Hg-Moleküle, welche sich bei der Vereinigung eines normalen mit einem auf den Zustand 2^1P_1 angeregten Atoms bilden.

In Fig. 2 sind die mit dem kleinen Fuessschen Quarzspektrographen erhaltenen Spektren wiedergegeben. Die Intensität des erregenden Lichtes und die Belichtungszeit war hier auch bei allen Aufnahmen gleich. Zu dem Spektrum der Quecksilberdampffluoreszenz gehört in diesen Aufnahmen die Linie λ 2537 Å und die kontinuierliche Bande *d*, mit der langwelligen Grenze bei λ 2349 Å (deren Spuren schon auf der Fig. 1 bemerkbar waren). Das Spektrum 1 gehört zu der Fluoreszenzstrahlung des gesättigten Hg-Dampfes bei etwa 190° C; bei dieser Dampfdichte ist die Bande *d* noch ganz schwach. Die Spektren 2 bis 7 sind alle bei der gleichen

* l. c.

Dampfdichte, entsprechend derjenigen des gesättigten Dampfes bei etwa 245°C, erhalten. Die Bande *d* erreicht ihre maximale Intensität in der

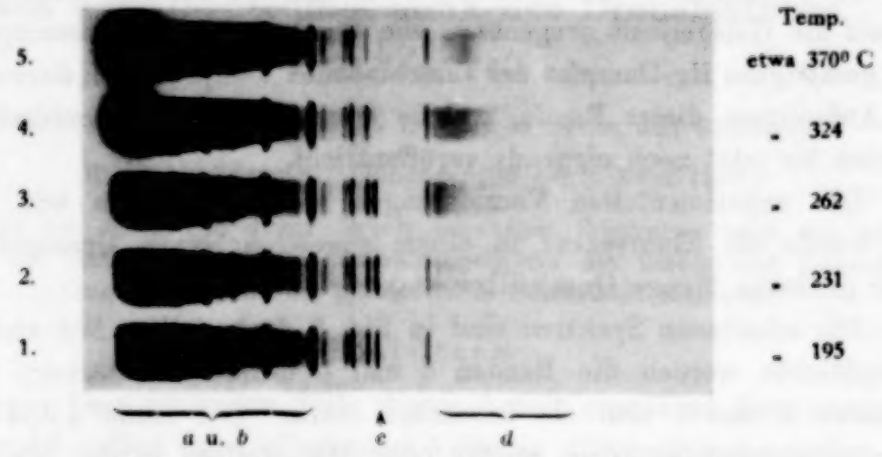


Fig. 3. Fluoreszenzspektren des gesättigten Hg-Dampfes.
a, *b*, *c* und *d* wie in Fig. 1 und 2.

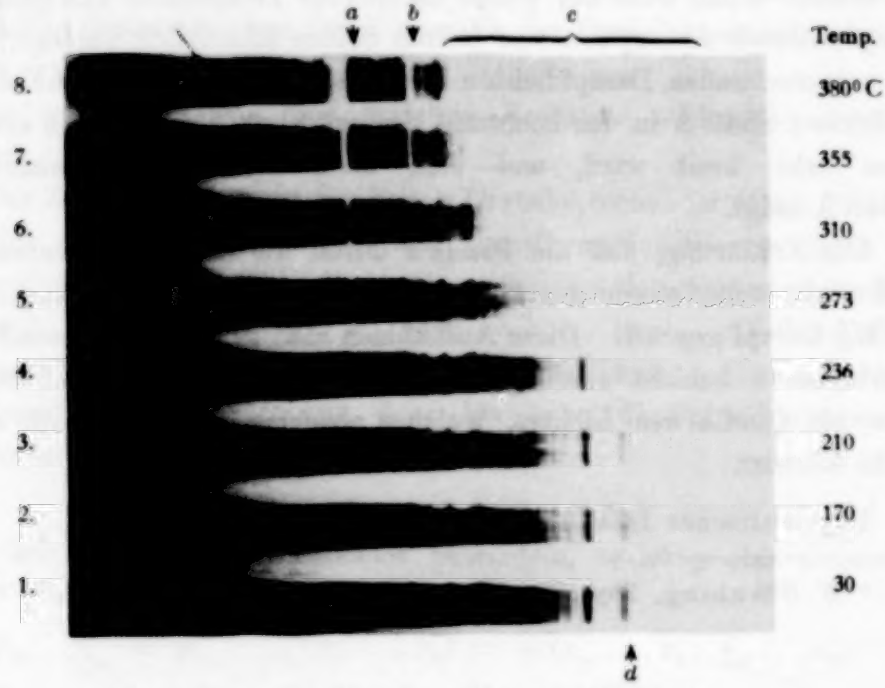


Fig. 4. Absorptionsbanden des gesättigten Hg-Dampfes.
a Absorptionsbande, welche sich von λ 2537 Å in Richtung der größeren Wellenlängen erstreckt,
b „ „ „ „ λ 2346 Å „ „ „ kleineren „ „ ,
c „ „ „ „ λ 1849 Å „ „ „ größeren „ „ .
d Linien λ 1862 Å und λ 1854 Å des Al-Funkens.

Umgebung von 350°C und bei weiter steigender Temperatur wird sie allmählich etwas schwächer. Die Erklärung dieser Tatsache scheint ähnlich wie bei der Intensitätsabnahme der Bande *b* zu sein; nur kommt

hier anstatt des Zustandes $2\,^3P_0$ der Zustand $2\,^1P_1$ in Frage. Die Linie λ 2537 Å verhält sich hier ähnlich wie in den Spektren der Fig. 1.

Im Zusammenhang mit den Spektrogrammen in Fig. 2 wird in dieser Arbeit die Gelegenheit ausgenützt, die Bande *d* im Fluoreszenzspektrum des gesättigten Hg-Dampfes bei verschiedenen Temperaturen darzustellen; die Aufnahmen dieser Bande, welche durch Steubing* entdeckt war, wurden bis jetzt noch nirgends veröffentlicht.

Die experimentellen Vorrichtungen waren dieselben wie vorher, nur wurde die Fluoreszenz in einem zugeschmolzenen Quarzgefäß mit einer größeren Menge Quecksilber angeregt.

Die erhaltenen Spektren sind in Fig. 3 dargestellt. Mit steigender Dampfdichte werden die Banden *a* und *b* allmählich stärker; in den Spektren 4 und 5 sind sie besonders stark. Die Linie λ 2537 Å ist übereinstimmend mit dem weiter oben Mitgeteilten in den Spektren 4 und 5 schon ganz verschwunden. Die Bande *d*, welche zunächst stärker und breiter wird, wird bei weiter steigender Temperatur des gesättigten Dampfes durch Absorption von beiden Seiten allmählich verengt, da bei den entsprechenden Dampfdichten die Absorptionsbande, welche sich von der Linie λ 1849 Å in der Richtung der größeren Wellenlängen erstreckt, schon sehr breit wird, und sich auch die Absorptionsbande bei λ 2346 Å zeigt.

Die Erklärung, daß die Bande *d* durch die Absorption verengt und geschwächt wird, wurde durch die Aufnahmen des Absorptionsspektrums von Hg-Dampf geprüft. Diese Aufnahmen sind in Fig. 4 dargestellt. Die absorbierende Schicht des Hg-Dampfes hatte eine Dicke von ungefähr 6 cm; als Quelle des Lichtes, welches absorbiert wurde, wurde ein Al-Funke benutzt.

Physikalisches Institut der Universität Wilna (Polen).

---

* W. Steubing, Phys. ZS. **10**, 787, 1909.

Zur Erklärung einiger Eigenschaften der Spektren aus der Quantenmechanik des Drehelektrons.

Zweiter Teil.

Von **J. v. Neumann** und **E. Wigner** in Berlin und Göttingen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. März 1928.)

Mit Hilfe der im 1. Teil dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse wird das Aufbauprinzip der Serienspektren, die Auswahlregeln für die innere und magnetische Quantenzahl und der quadratische Starkeffekt behandelt.

Einleitung.

§ 1. Dem im ersten Teile dieser Arbeit gegebenen Programm entsprechend* sollen im vorliegenden Aufsatze die spektroskopischen Tatsachen, die aus dem Paulischen Modell des Drehelektrons ableitbar sind, näher untersucht werden — nachdem (im ersten Teile) die hierzu erforderlichen Grundtatsachen der Kinematik der Drehelektronen zusammengestellt wurden.

Es sei erlaubt, die dort erzielten Resultate nochmals zusammenzufassen.

Der Zustand eines Systems von n Drehelektronen ist (nach Pauli**) im Sinne der Dirac-Jordanschen Transformationstheorie durch eine „Wellenfunktion" zu beschreiben, die außer von den kartesischen Koordinaten $x_1, y_1, z_1, \ldots, x_n, y_n, z_n$ (oder auch $\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, \ldots, \mathfrak{r}_n$) der Teilchen auch noch von ihren „Spins in der $+Z$-Richtung" $s_1, \ldots, s_n$ abhängt (die Koordinaten variieren von $-\infty$ bis $+\infty$, die Spins hingegen sind nur zweier Werte: ± 1 fähig):

$$\varphi = \varphi(x_1, \ldots, z_n; \quad s_1, \ldots, s_n). \tag{1}$$

Wenn wir $s_1, \ldots, s_n$ als Parameter behandeln, so ist φ eine Gesamtheit von 2^n gewöhnlichen Koordinatenfunktionen:

$$\varphi_{s_1, \ldots, s_n} = \varphi_{s_1, \ldots, s_n}(x_1, \ldots, z_n) = \varphi(x_1, \ldots, z_n; \; s_1, \ldots, s_n). \tag{2}$$

Demgemäß wollen wir die eigentliche Wellenfunktion als „Hyperfunktion" und die $\varphi_{s_1, \ldots, s_n}$ (die „spinfreien Wellenfunktionen") als gewöhnliche Funktionen bezeichnen.

---

* ZS. f. Phys. **47**, 203, 1928; diese Arbeit soll als I. zitiert werden. Eine genaue Kenntnis dieser Arbeit wird nicht vorausgesetzt. Dagegen dürfte die Kenntnis wenigstens der ersten Hälfte einer Arbeit des einen von uns (E. Wigner, ZS. f. Phys. **43**, 624, 1927, im folgenden als *F* zitiert) notwendig sein.

** ZS. f. Phys. **43**, 601, 1927.

Wenn derjenige Zustand des Systems, zu der die Hyperfunktion φ gehört, der räumlichen Drehung $\mathfrak{R}$:

$$\left.\begin{aligned} x' &= \alpha_{11}x + \alpha_{12}y + \alpha_{13}z, \\ y' &= \alpha_{21}x + \alpha_{22}y + \alpha_{23}z, \\ z' &= \alpha_{31}x + \alpha_{32}y + \alpha_{33}z \end{aligned}\right\} \qquad (\mathfrak{R})$$

unterworfen wird, so entsteht aus ihm ein neuer Zustand, dessen Hyperfunktion $O_{\mathfrak{R}}\varphi$* folgendermaßen aus φ zu berechnen ist:

$$O_{\mathfrak{R}}\varphi_{s_1,\ldots,s_n}(x_1',\ldots,z_n') = \sum_{t_1,\ldots,t_n} {}^{n}a^{(\mathfrak{R})}_{s_1,\ldots,s_n;\,t_1,\ldots,t_n}\,\varphi_{t_1,\ldots,t_n}(x_1,\ldots,z_n), \quad (3)$$

dabei sind die „Transformationskoeffizienten" ${}^{n}a^{(\mathfrak{R})}_{s_1,\ldots,s_n;\,t_1,\ldots,t_n}$ so definiert:

$${}^{n}a^{(\mathfrak{R})}_{s_1,\ldots,s_n;\,t_1,\ldots,t_n} = {}^{1}a^{(\mathfrak{R})}_{s_1 t_1}\cdot\ldots\cdot{}^{1}a^{(\mathfrak{R})}_{s_n t_n} \qquad (4)$$

und

$$\left.\begin{aligned} {}^{1}a^{(\mathfrak{R})}_{-1\,-1} &= e^{-\frac{i\alpha}{2}}\cos\frac{\beta}{2}e^{-\frac{i\gamma}{2}}, \quad {}^{1}a^{(\mathfrak{R})}_{-1\,1} = e^{-\frac{i\alpha}{2}}\sin\frac{\beta}{2}e^{\frac{i\gamma}{2}}, \\ {}^{1}a^{(\mathfrak{R})}_{1\,-1} &= -e^{\frac{i\alpha}{2}}\sin\frac{\beta}{2}e^{-\frac{i\gamma}{2}}, \quad {}^{1}a^{(\mathfrak{R})}_{1\,1} = e^{\frac{i\alpha}{2}}\cos\frac{\beta}{2}e^{\frac{i\gamma}{2}}, \end{aligned}\right\} \qquad (4a)$$

wo α, β, γ die Eulerschen Winkel der Drehung $\mathfrak{R}$ sind.

Die ${}^{n}a^{(\mathfrak{R})}_{s_1,\ldots,s_n;\,t_1,\ldots,t_n}$ bilden 2^n-dimensionale orthogonale Matrizen, die eine Darstellung der dreidimensionalen Drehgruppe liefern (ein- oder zweideutig, je nachdem n gerade oder ungerade ist); deren irreduzible Bestandteile wurden bestimmt.

Außer dem Operator $O_{\mathfrak{R}}$ wurde in I. noch ein anderer betrachtet, der φ in $P_{\mathfrak{R}}\varphi$ übergeführt hat. Es war dabei

$$P_{\mathfrak{R}}\varphi_{s_1,\ldots,s_n}(x_1',\ldots,z_n') = \varphi_{s_1,\ldots,s_n}(x_1,\ldots,z_n). \qquad (5)$$

Er bedeutet also quasi die Verdrehung des Zustandes, wobei aber die Spinkoordinaten nicht mitverdreht werden.

Wir werden hier noch weitere ähnliche Transformationen gebrauchen müssen. Wenn wir nämlich unter $\mathfrak{R}$ keine Drehung, sondern eine Permutation der Zahlen 1, 2, 3, ..., n verstehen, die 1 in α_1, 2 in α_2 usw., n in α_n überführt ($\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$ ist eine Permutation der Zahlen 1, 2, ..., n), so verstehen wir ähnlich unter $O_{\mathfrak{R}}\varphi$ die Hyperfunktion, für die identisch gilt

$$O_{\mathfrak{R}}\varphi(\mathfrak{r}_{\alpha_1},\ldots,\mathfrak{r}_{\alpha_n};\ s_{\alpha_1},\ldots,s_{\alpha_n}) = \varphi(\mathfrak{r}_1,\ldots,\mathfrak{r}_n;\ s_1,\ldots,s_n), \qquad (3a)$$

und unter $P_{\mathfrak{R}}\varphi$ die Hyperfunktion

$$P_{\mathfrak{R}}\varphi(\mathfrak{r}_{\alpha_1},\ldots,\mathfrak{r}_{\alpha_n};\ s_1,\ldots,s_n) = \varphi(\mathfrak{r}_1,\ldots,\mathfrak{r}_n;\ s_1,\ldots,s_n). \qquad (5a)$$

* In der Bezeichnung F ist $O_{\mathfrak{R}}\varphi$ das $\varphi(\mathfrak{R}^{-1})$.

Wie in I. verstehen wir weiter unter $Q_\mathfrak{R}$ den Operator

$$Q_\mathfrak{R} = P_\mathfrak{R}^{-1} O_\mathfrak{R}; \quad O_\mathfrak{R} = P_\mathfrak{R} Q_\mathfrak{R}, \tag{6}$$

d. h. wenn $\mathfrak{R}$ eine Drehung ist, ist

$$Q_\mathfrak{R} \varphi (\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n; s_1, \ldots, s_n) = \sum_{t_1, \ldots, t_n}^{n} a^{(\mathfrak{R})}_{s_1, \ldots, s_n; t_1, \ldots, t_n} \varphi (\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n; t_1, \ldots, t_n), \tag{7}$$

wenn $\mathfrak{R}$ die erwähnte Permutation ist, ist

$$Q_\mathfrak{R} \varphi (\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n; s_{a_1}, \ldots, s_{a_n}) = \varphi (\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n; s_1, \ldots, s_n). \tag{7a}$$

$Q_\mathfrak{R}$ bedeutet quasi das Verdrehen oder Vertauschen der Spinkoordinaten allein. Die Q sind mit den P vertauschbar. Es gilt außerdem für beliebige $\mathfrak{R}$ und $\mathfrak{S}$

$$O_\mathfrak{R} O_\mathfrak{S} = \pm O_{\mathfrak{R}\mathfrak{S}}; \quad Q_\mathfrak{R} Q_\mathfrak{S} = \pm Q_{\mathfrak{R}\mathfrak{S}}; \quad P_\mathfrak{R} P_\mathfrak{S} = P_{\mathfrak{R}\mathfrak{S}},$$
$$\text{also } P_\mathfrak{R}^{-1} = P_{\mathfrak{R}^{-1}}. \tag{8}$$

Diese Formeln und Begriffsbildungen werden wir im Laufe der Arbeit häufig gebrauchen.

Wir werden außerdem von der Tatsache Gebrauch machen, daß $O_\mathfrak{R}$ ein orthogonaler Operator ist, also das innere Produkt invariant läßt. Es ist also, wenn φ und ψ beliebige Hyperfunktionen sind

$$\int O_\mathfrak{R} \varphi \cdot \overline{O_\mathfrak{R} \psi} = \int \varphi \bar{\psi}, \tag{9}$$

wie man sich leicht überzeugt. Das Integralzeichen bedeutet — wie in I. und immer in dieser Arbeit — Integration von $-\infty$ bis $+\infty$ über alle Koordinaten $x_1, \ldots, z_n$ und Summation über alle 2^n Wertsysteme der $s_1, \ldots, s_n$. Wir können dann, wie in F $O_\mathfrak{R} \varphi$ bzw. $O_\mathfrak{R} \psi$ auf andere Weise (mit Hilfe der Darstellungseigenschaften) ausdrücken und zeigen, daß (9) nur bestehen kann, wenn gewisse Relationen zwischen diesen Integralen bestehen. Wir werden dies bei der Ableitung der Auswahl und Intensitätsregeln benutzen.

Das Aufbauprinzip.

§ 2. Die Bestimmung der Terme, d. h. der Energiewerte eines Atoms wird natürlich auch bei Berücksichtigung der Elektronenmagnete auf ein Eigenwertproblem führen. In F wurde das Aufbauprinzip der Serienspektren bis zu dem Punkte abgeleitet, wo man die magnetischen Momente der Elektronen einführen muß.

Man kann den Energieoperator H in zwei Teile zerlegen, $H = H_1 + H_2$ so, daß H_1 die Energieanteile, die von der Schwerpunktsbewegung der

Elektronen und der elektrischen und magnetischen Wechselwirkung dieser Bewegung herrühren, H_2 den Rest, der also auch die magnetischen Momente der Elektronen berücksichtigt, enthält.

Das spinfreie Eigenwertproblem $H_1 y = \lambda y$, das also in F ausschließlich betrachtet wurde, enthält nur die Energieanteile, die von der Schwerpunktsbewegung der Elektronen herrühren. Ihre Eigenfunktionen waren lediglich Funktionen der Schwerpunktskoordinaten der Teilchen. Jeder Term hatte eine bestimmte Darstellungseigenschaft gegenüber Permutationen der Elektronen und eine azimutale Quantenzahl l, die bei Drehungen zur Geltung kam.

A. Unser erster Schritt wird sein, diese „spinfreien Eigenfunktionen" zu Hyperfunktionen zu ergänzen.

B. Die vorher erwähnten Darstellungseigenschaften der spinfreien Eigenfunktionen sind dann die Darstellungseigenschaften der Hyperfunktionen gegenüber den Operationen $P_{\mathfrak{R}}$. Wir werden dann die Darstellungseigenschaften gegenüber den Operationen $O_{\mathfrak{R}}$ feststellen, indem wir zunächst die Darstellungseigenschaften den $Q_{\mathfrak{R}}$ gegenüber aufsuchen und dann die Gleichung (6): $O_{\mathfrak{R}} = P_{\mathfrak{R}} Q_{\mathfrak{R}}$ benutzen.

C. Zuletzt denken wir uns dann die Energieanteile H_2, die von den magnetischen Momenten der Teilchen herrühren, langsam anwachsen. Da dabei die Invarianz des Eigenwertproblems gegenüber den Operationen $O_{\mathfrak{R}}$ erhalten bleibt, ändern sich die Darstellungseigenschaften der Hyperfunktionen den $O_{\mathfrak{R}}$ gegenüber nicht. Daß bei dem Anwachsen von H_2 die Eigenwerte von H_1 im allgemeinen weiter aufspalten, beruht natürlich darauf, daß H_1 nicht nur gegenüber $O_{\mathfrak{R}}$ ($\mathfrak{R}$ Drehung oder Permutation) invariant ist, wie $H_1 + H_2$, sondern auch die Operationen $P_{\mathfrak{R}}$ zuläßt, was $H_1 + H_2$ nicht mehr tut. Er läßt also offenbar auch $Q_{\mathfrak{R}} = P_{\mathfrak{R}}^{-1} O_{\mathfrak{R}}$ zu, was ja auch sonst klar ist.

Da in der Natur nach Heisenberg und Dirac nur solche Zustände vorkommen, deren Eigenfunktionen antisymmetrisch sind:

$$O_{\mathfrak{R}} \varphi = \pm \varphi$$

($\mathfrak{R}$ eine beliebige Permutation, es gilt + oder −, je nachdem $\mathfrak{R}$ gerade oder ungerade ist), werden wir uns auf solche beschränken können.

Wir werden B. in zwei Schritten ausführen, indem wir zunächst solche $O_{\mathfrak{R}}$ betrachten, bei denen $\mathfrak{R}$ eine Permutation ist, sondern die antisymmetrischen Hyperfunktionen in bezug auf $O_{\mathfrak{R}}$ aus und betrachten die Wirkung der $O_{\mathfrak{R}}$, wo $\mathfrak{R}$ eine Drehung ist, nur auf diese Hyperfunktionen.

§ 3. Ist die Funktion y eine Lösung des spinfreien Eigenwertproblems $H_1 y = \lambda y$, so können wir aus y genau 2^n Hyperfunktionenlösungen dieses Eigenwertproblems bilden. Diese Hyperfunktionen werden wir mit $\psi_{\tau_1, \ldots, \tau_n}(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n; s_1, \ldots, s_n)$ bezeichnen*, wo die $\tau_1, \tau_2, \ldots, \tau_n$ gleich ± 1 sein können und zur Unterscheidung der 2^n Hyperfunktionen dienen. Es ist

$$\psi_{\tau_1, \ldots, \tau_n}(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n; s_1, \ldots, s_n) = 0, \tag{10}$$

wenn nicht $s_1 = \tau_1;\ s_2 = \tau_2; \ldots;\ s_n = \tau_n$ gilt,

$$\psi_{\tau_1, \ldots, \tau_n}(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n; \tau_1, \ldots, \tau_n) = y(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n). \tag{10a}$$

Es ist klar, daß diese 2^n Hyperfunktionen linear unabhängig (sogar orthogonal) sind. Auch daß sie das Eigenwertproblem $H_1 \psi = \lambda \psi$ lösen, sieht man leicht ein. Es ist nämlich klar, daß man H_1 (da es auf die Spinkoordinaten s nicht einwirkt) auf die 2^n Funktionen einer Hyperfunktion einzeln anwenden kann.

Da im allgemeinen schon mehrere, sagen wir m Funktionen y zu einem Eigenwert λ gehörten (die sich eben bei der Vertauschung der Elektronen oder Drehung unter sich transformierten), werden wir $m \cdot 2^n$ Hyperfunktionen zu diesem Eigenwert haben.

Wir können diese $m \cdot 2^n$ Hyperfunktionen in eine Tabelle mit m Zeilen und 2^n Spalten anordnen. In einer Zeile stehen die Hyperfunktionen, die aus demselben y_u entstanden sind, sie unterscheiden sich durch ihre unteren Indizes. In einer Spalte stehen Hyperfunktionen, die dieselben unteren Indizes haben und aus den verschiedenen $y_1, y_2, \ldots y_m$ entstanden sind.

$$\begin{array}{lll}
\psi^{(1)}_{1,1,\ldots,1}, & \psi^{(1)}_{1,1,\ldots,-1}, \cdots & \psi^{(1)}_{-1,-1,\ldots,-1} \\
\psi^{(2)}_{1,1,\ldots,1}, & \psi^{(2)}_{1,1,\ldots,-1}, \cdots & \psi^{(2)}_{-1,-1,\ldots,-1} \\
\vdots & \vdots & \vdots \\
\psi^{(m)}_{1,1,\ldots,1}, & \psi^{(m)}_{1,1,\ldots,-1}, \cdots & \psi^{(m)}_{-1,-1,\ldots,-1}
\end{array}$$

$P_{\mathfrak{R}} \psi^{(k)}_{\tau_1, \ldots, \tau_n}$ läßt sich durch die $\psi^{(\varkappa)}_{\tau_1, \ldots, \tau_n}$ ($\varkappa = 1, 2, \ldots, m$) derselben Spalte allein linear ausdrücken und die Transformationseigenschaften sind offenbar die der y, dagegen läßt sich $Q_{\mathfrak{R}} \psi^{(k)}_{\tau_1, \ldots, \tau_n}$ durch die $\psi^{(k)}_{\sigma_1, \ldots, \sigma_n}$ derselben Zeile allein [mit Hilfe von (7) und (7a)] ausdrücken. Für $O_{\mathfrak{R}} \psi = P_{\mathfrak{R}} Q_{\mathfrak{R}} \psi$ braucht man zunächst die ganze Tabelle. Wie schon

* $\psi_{\tau_1, \ldots, \tau_n}$ ist also keine Funktion, sondern eine Hyperfunktion.

angekündigt, werden wir nun (§ 4) solche Linearkombinationen Φ dieser ψ einführen, bei denen möglichst wenig Φ unter sich transformieren, d. h.

$$O_{\mathfrak{R}}\,\Phi_{\eta\nu} = \sum_{\mu} {}^{\eta}b^{(\mathfrak{R})}_{\mu\nu}\,\Phi_{\eta\mu}$$

gilt, wo die $\left({}^{\eta}b^{(\mathfrak{R})}_{\mu\nu}\right)$ irreduzible Darstellungen sind. Zunächst werden wir dies für solche $\mathfrak{R}$ anstreben, die Permutationen der Elektronen darstellen.

§ 4. Wenn wir in einem $\psi_{\tau_1,\ldots,\tau_n}(\mathfrak{r}_1,\ldots,\mathfrak{r}_n;\ s_1,\ldots,s_n)$ eine Vertauschung der s vornehmen, also $Q_{\mathfrak{R}}\,\psi_{\tau_1,\ldots,\tau_n}$ bilden, so läßt sich diese Hyperfunktion durch die ursprünglichen 2^n Hyperfunktionen

$$\psi_{\sigma_1,\ldots,\sigma_n} \qquad (\sigma_1,\ldots\sigma_n = \pm 1)$$

linear ausdrücken. (Und zwar sind die Koeffizienten, wie nebenbei bemerkt sei, von allen $\psi_{\sigma_1,\ldots,\sigma_n}$ gleich Null, abgesehen von dem, dessen Indexreihe aus $\tau_1,\ldots,\tau_n$ durch die Substitution $\mathfrak{R}^{-1}$ hervorgeht.) Es liegt nun nahe, nach solchen Linearkombinationen der $\psi_{\tau_1,\ldots,\tau_n}$ zu fragen, deren Transformationsformel eine irreduzible Darstellung der symmetrischen Gruppe von n Elementen bildet.

Zunächst ist klar, daß sich von vornherein nur solche $\psi_{\tau_1,\ldots,\tau_n}$ ineinander transformieren, bei denen die Summe der unteren Indizes $\tau_1+\cdots+\tau_n=\tau$ dieselbe ist. Jede neue Hyperfunktion wird also eine Linearkombination nur solcher ψ sein, bei denen diese Summe denselben Wert, sagen wir den Wert τ hat; solche ψ haben wir $\binom{n}{\frac{n-|\tau|}{2}}$.

Ihre Transformationsformeln sind

$$Q_{\mathfrak{R}}\,\psi_{\tau_1,\ldots,\tau_n} = \sum_{\sigma_1,\ldots,\sigma_n} c^{(\mathfrak{R})}_{\sigma_1,\ldots,\sigma_n;\ \tau_1,\ldots,\tau_n}\,\psi_{\sigma_1,\ldots,\sigma_n}, \tag{11}$$

wo $c^{(\mathfrak{R})}_{\sigma_1,\ldots,\sigma_n;\ \tau_1,\ldots,\tau_n}$ gleich 1 oder 0, je nachdem $\sigma_1,\ldots,\sigma_n$ durch $\mathfrak{R}^{-1}$ aus $\tau_1,\ldots,\tau_n$ hervorgeht oder nicht. Die $\left(c^{(\mathfrak{R})}_{\sigma_1,\ldots,\sigma_n;\ \tau_1,\ldots,\tau_n}\right)$ bilden eine (triviale) $\binom{n}{\frac{n-|\tau|}{2}}$-dimensionale Darstellung der symmetrischen Gruppe von n Elementen, deren irreduzible Bestandteile wir bestimmen müssen. Es werden nämlich diese die Transformationseigenschaften der neuen linear unabhängigen Hyperfunktionen den $Q_{\mathfrak{R}}$ gegenüber sein (siehe *F*, Punkt 5). Wir übergehen die einfache Rechnung und geben nur das Resultat an.

Die irreduziblen Bestandteile sind: je eine Darstellung, die folgenden Zerlegungen von n in Summanden zugeordnet sind:

$$n,\ 1+(n-1),\ 2+(n-2),\ \cdots,\qquad \frac{n-|\tau|}{2}+\frac{n+|\tau|}{2}.$$

Die Grade (Anzahl von Zeilen und Spalten) dieser Darstellungen sind der Reihe nach

$$\binom{n}{0},\ \binom{n}{1}-\binom{n}{0},\ \binom{n}{2}-\binom{n}{1},\ \cdots,\ \binom{n}{\frac{n-|\tau|}{2}}-\binom{n}{\frac{n-|\tau|}{2}-1} \tag{12}$$

Wir benennen die Darstellungen nach dem ersten Summanden in ihrer Partitio, den wir überstreichen wollen. Aus den $\binom{n}{\frac{n-|\tau|}{2}}$ Hyperfunktionen $\psi_{\tau_1,\ldots,\tau_n}$ mit $\tau+\cdots+\tau_n=\tau$ erhalten wir also neue Hyperfunktionen, die folgendermaßen zusammengefaßt werden:

eine gehört zur symmetrischen Darstellung, benannt $\bar{0}$,

$\binom{n}{1}-\binom{n}{0}$ gehören zur Darstellung, benannt $\bar{1}$,

$\binom{n}{2}-\binom{n}{1}$ „ „ „ „ $\bar{2}$,

$\binom{n}{\frac{n-|\tau|}{2}}-\binom{n}{\frac{n-|\tau|}{2}-2}$ „ „ „ „ $\overline{\frac{n-|\tau|}{2}}$.

Die neuen Hyperfunktionen [die alle aus derselben Funktion $y_k(\tau_2,\ldots,\tau_n)$ entstanden sind] bezeichnen wir also folgendermaßen: $\Phi^k_{\tau,\bar{z},\varkappa}$, wo τ die Werte $-n,\ -n+2,\ -n+4,\ \ldots,\ n$ annehmen kann, der Index $\bar{z}$ die Darstellungseigenschaft bezeichnet, von 0 bis $\frac{n-|\tau|}{2}$ und $\varkappa$ von 1 bis $\binom{n}{\frac{n-|\tau|}{2}}-\binom{n}{\frac{n-|\tau|}{2}-1}$ läuft. Sie ist eine Linearkombination der $\psi_{\tau_1,\ldots,\tau_n}$ mit $\tau_1+\cdots+\tau_n=\tau$ und es gilt

$$Q_{\mathfrak{R}}\,\Phi^k_{\tau,\bar{z},\varkappa}=\sum_{\lambda}{}^{\bar{z}}a^{(\mathfrak{R})}_{\lambda\varkappa}\,\Phi^k_{\tau,\bar{z},\lambda}, \tag{13}$$

wo also $\left({}^{\bar{z}}a^{(\mathfrak{R})}_{\lambda\varkappa}\right)$ die irreduzible Darstellung $\bar{z}$ ist.

§ 5. Andererseits wissen wir, daß

$$P_{\mathfrak{R}}\,y_k=\sum_{l}A^{(\mathfrak{R})}_{lk}\,y_l, \tag{14}$$

wo $(A_{kl}^{(\mathfrak{R})})$ eine irreduzible Darstellung, die Darstellung der spinfreien Eigenfunktion der symmetrischen Gruppe gegenüber ist. Es ist also auch

$$\left.\begin{aligned} P_{\mathfrak{R}}\,\Phi^{k}_{\tau,\bar{z},\varkappa} &= \sum_{l} A^{(\mathfrak{R})}_{lk}\,\Phi^{l}_{\tau,\bar{z},k}, \\ P_{\mathfrak{R}}\,Q_{\mathfrak{R}}\,\Phi^{k}_{\tau,\bar{z},\varkappa} &= O_{\mathfrak{R}}\,\Phi^{k}_{\tau,\bar{z},\varkappa} = \sum_{l\lambda} A^{(\mathfrak{R})}_{lk}\cdot {}^{\bar{z}}a^{(\mathfrak{R})}_{\lambda\varkappa}\,\Phi^{l}_{\tau,\bar{z},\lambda}. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Die $O_{\mathfrak{R}}\,\Phi^{k}_{\tau,\bar{z},\varkappa}$ sind also Linearkombinationen der Φ, was ja auch selbstverständlich ist, da H_1 die Operation $O_{\mathfrak{R}}$ zuläßt. Uns interessierten aber auch die Darstellungseigenschaften der Hyperfunktionen Φ, die aus den Eigenfunktionen von $H_1 y = \lambda y$ durch Einführung der weiteren Koordinaten $s_1, s_2, \ldots, s_n$ entstehen. Wir haben diese nunmehr in (15). Unsere Aufgabe wäre nun, die $m\left[\binom{n}{z}-\binom{n}{z-1}\right]$-dimensionale Darstellung $(A^{(\mathfrak{R})}_{lk}\cdot {}^{\bar{z}}a^{(\mathfrak{R})}_{\lambda\varkappa})$ auszureduzieren, die irreduziblen Bestandteile zu bestimmen. Die Transformationseigenschaften dieser ändern sich nämlich auch nicht, wenn man nun H_2, d. h. den anderen Teil des Energieoperators langsam anwachsen läßt. Da uns indessen nur die antisymmetrischen Eigenfunktionen interessieren werden, genügt es nachzusehen, ob und wie oft die antisymmetrische Darstellung in $(A^{(\mathfrak{R})}_{lk}\cdot {}^{\bar{z}}a^{(\mathfrak{R})}_{\lambda\varkappa})$ enthalten ist. Dies ist aber leicht zu erledigen*.

Stellen wir uns nämlich vor, die Matrix $(U_{u;\,l\lambda})$ (u bezeichnet die Zeilen, läuft von 1 bis $m\left[\binom{n}{z}-\binom{n}{z-1}\right]$; k und $\varkappa$ beziehen sich auf die Spalten) hätte die Eigenschaft, $(A^{(\mathfrak{R})}_{lk}\cdot {}^{\bar{z}}a^{(\mathfrak{R})}_{\lambda\varkappa})$ auszureduzieren. Kommt in der ausreduzierten Darstellung $(B^{(\mathfrak{R})}_{uv})$

$$(B^{(\mathfrak{R})}_{uv}) = (U_{u;\,l\lambda})\,(A^{(\mathfrak{R})}_{lk}\cdot {}^{\bar{z}}a^{(\mathfrak{R})}_{\lambda\varkappa})\,(U_{v;\,k\varkappa})^{-1} \tag{16}$$

die antisymmetrische Darstellung in die u-te Zeile, so ist jedenfalls

$$B^{(\mathfrak{R})}_{uu} = \varepsilon_{\mathfrak{R}} = \sum_{k,\varkappa,l,\lambda} C_{l\lambda,\,k\varkappa}\,A^{(\mathfrak{R})}_{lk}\,{}^{\bar{z}}a^{(\mathfrak{R})}_{\lambda\varkappa}, \tag{16a}$$

wo die $C_{l\lambda,\,k\varkappa}$ gewisse Konstanten, die $\varepsilon_{\mathfrak{R}}$ gleich $+1$ oder -1, je nachdem $\mathfrak{R}$ eine gerade oder ungerade Permutation ist.

Nun kommt der einzige wesentliche Punkt in der Überlegung. Wir beachten nämlich, daß die Matrizen

$$({}^{z}a^{(\mathfrak{R})}_{\varkappa\lambda}) = \varepsilon_{\mathfrak{R}}\,({}^{\bar{z}}a^{(\mathfrak{R})}_{\varkappa\lambda}) \tag{17}$$

* Siehe die schöne Diskussion bei F. Hund, ZS. f. Phys. **43**, 788, 1927.

auch eine Darstellung, und zwar — da $\bar{z}$ eine solche ist — eine irreduzible Darstellung bilden. Es ist nämlich

$$\sum_{\lambda} \left({}^{z}a^{(\mathfrak{R})}_{\varkappa\lambda}\right) \cdot \left({}^{z}a^{(\mathfrak{S})}_{\lambda\mu}\right) = \sum_{\lambda} \varepsilon_{\mathfrak{R}} \left({}^{\bar{z}}a^{(\mathfrak{R})}_{\varkappa\lambda}\right) \varepsilon_{\mathfrak{S}} \left({}^{\bar{z}}a^{(\mathfrak{S})}_{\lambda\mu}\right)$$

$$= \varepsilon_{\mathfrak{R}\mathfrak{S}} \left({}^{\bar{z}}a^{(\mathfrak{R}\mathfrak{S})}_{\varkappa\mu}\right) = \left({}^{z}a^{(\mathfrak{R}\mathfrak{S})}_{\varkappa\mu}\right), \qquad (17\,a)$$

so daß (17) wirklich eine Darstellung gibt. Sie ist offenbar auch irreduzibel. Nun liegt es nahe, Gleichung (16 a) mit $\varepsilon_{\mathfrak{R}}$ zu multiplizieren und über alle Permutationen zu summieren:

$$\sum_{\mathfrak{R}} \varepsilon^{2}_{\mathfrak{R}} = \sum_{\mathfrak{R}} 1 = \sum_{\mathfrak{R}} \sum_{k,\varkappa,l,\lambda} C_{l\lambda k\varkappa} A^{(\mathfrak{R})}_{lk} \cdot {}^{z}a^{(\mathfrak{R})}_{\lambda\varkappa}. \qquad (18)$$

Es ist sowohl $\left(A^{(\mathfrak{R})}_{lk}\right)$, wie $\left({}^{z}a^{(\mathfrak{R})}_{\lambda\varkappa}\right)$ eine irreduzible Darstellung, wir haben also, wenn sie nicht äquivalent sind,

$$\sum_{\mathfrak{R}} 1 = n! = 0, \qquad (18\,a)$$

was offenbar ein Widerspruch ist, der nur daher rühren kann, daß wir angenommen haben, die Darstellung $\left(A^{(\mathfrak{R})}_{kl} \cdot {}^{\bar{z}}a^{\mathfrak{R}}_{\varkappa\lambda}\right)$ enthalte die antisymmetrische, auch wenn $\left(A^{(\mathfrak{R})}_{kl}\right)$ nicht äquivalent zu $\left({}^{z}a^{\mathfrak{R}}_{\varkappa\lambda}\right)$ ist. Dies kann also höchstens der Fall sein, wenn diese äquivalent sind.

In der Tat überzeugt man sich in diesem Falle fast ebenso leicht, daß die Darstellung $\left(A^{\mathfrak{R}}_{kl} \cdot {}^{\bar{z}}a^{\mathfrak{R}}_{\varkappa\lambda}\right)$ die antisymmetrische einmal und nur einmal enthält. (Siehe z. B. A. Speiser, Theorie der Gruppen von endlicher Ordnung. Berlin 1923. Erste Auflage. Satz 105, S. 112.)

§ 6. Nun schauen wir noch nach, welche irreduzible Darstellung $\varepsilon_{\mathfrak{R}}\left({}^{\bar{z}}a^{(\mathfrak{R})}_{\varkappa\lambda}\right)$ ist, die also $\left(A^{(\mathfrak{R})}_{kl}\right)$ äquivalent sein muß, damit überhaupt aus den $\Phi^{k}_{\tau,\bar{z},\varkappa}$ (bei festem τ und z, variablem k und $\varkappa$) eine antisymmetrische Eigenfunktion gebildet werden kann. Man findet, daß (17) zur Zerlegung von n in die Summanden

$$\underbrace{1+1+\cdots 1}_{n-2z} + \underbrace{2+\cdots 2}_{z} \qquad (17\,b)$$

gehört*. Es sind z Zweier (daher die Bezeichnung) und $n-2z$ Einser vorhanden. Dies muß also auch die Zerlegung von $\left(A^{(\mathfrak{R})}_{kl}\right)$ sein.

Unser Resultat ist also folgendes. Gehen wir von einem Term, der „spinfreien Differentialgleichung" $H_2 y(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n) = \lambda y(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n)$ aus, deren Darstellungseigenschaft in bezug auf die Vertauschung der Elektronen durch $\left(A^{(\mathfrak{R})}_{kl}\right)$ gegeben ist und bilden die $m \cdot 2^n$ Hyperfunktionen $\Phi^{k}_{\tau,\bar{z},\varkappa}$, so liefert jedes Paar τ, z eine oder keine antisymmetrische Hyperfunktion, je nachdem in der „Zerlegung" von $\left(A^{(\mathfrak{R})}_{kl}\right)$ genau z Zweier und $n-2z$

* Siehe *F* oder F. Hund, l. c.

Einser sind oder nicht. Diese antisymmetrischen Hyperfunktionen sind dann gewisse Linearkombinationen

$$\Psi_{\tau z} = \sum_{kx} c_{kx} \Phi^k_{\tau, \bar{z}, x},$$

wo uns indessen die Koeffizienten c_{kx} nicht weiter interessieren. Die anderen Linearkombinationen der $\Phi^k_{\tau, \bar{z}, x}$ können zu Hyperfunktionen mit sicher nicht antisymmetrischen Darstellungseigenschaften zusammengefaßt werden und scheiden daher für das Folgende überhaupt aus. $\Psi_{\tau z}(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n; s_1, \ldots, s_n)$ ist eine antisymmetrische Hyperfunktion, die 1. an allen Stellen, wo $s_1 + \cdots + s_n \neq \tau$, verschwindet und 2. deren Funktionen alle Linearkombinationen der $y_1, \ldots, y_m$ sind. Die Darstellungseigenschaft von $y(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n)$ in bezug auf Vertauschung der $\mathfrak{r}$ entspricht der Zerlegung (17 b).

Ist umgekehrt die Darstellungseigenschaft (17 b) der y von vornherein vorgegeben, so kann man nur noch τ variieren und erhält alle antisymmetrischen Hyperfunktionen, wenn man es von $-(n - 2z)$ bis $n - 2z$ laufen läßt. Um den Zusammenhang mit dem Vektorzusammensetzungsmodell besser vor Augen zu haben, möchten wir dies noch durch ein Beispiel illustrieren. Es sei $n = 4$, für τ sind dann die Werte

$$1 + 1 + 1 + 1 = 4;\ 1 + 1 + 1 - 1 = 2;\ 1 + 1 - 1 - 1 = 0;$$
$$1 - 1 - 1 - 1 = -2;\ -1 - 1 - 1 - 1 = -4$$

möglich (§ 4).

$\bar{z}$	$\tau = -4$	-2	0	2	4
0	Ψ_{-40}	Ψ_{-20}	Ψ_{00}	Ψ_{20}	Ψ_{40}
1		Ψ_{-21}	Ψ_{01}	Ψ_{21}	
2			Ψ_{02}		

Wenn nun z. B. y die Zerlegung $1 + 1 + 2$, also $z = 1$ hatte, so interessiert uns nur die zweite Zeile, da nur diese antisymmetrische Hyperfunktionen liefert. Man kann sie abzählen, indem man τ von $-(4 - 2 \cdot 1) = -2$ bis $4 - 2 \cdot 1 = 2$ laufen läßt (natürlich springt τ immer um 2).

§ 7. Damit ist gleichzeitig ein wichtiges Resultat, das in F vorausgesetzt wurde, abgeleitet, daß nämlich nur diejenigen spinfreien Eigenfunktionen in Betracht kommen, deren Zerlegung aus lauter 1 und 2 besteht. L. c. war dies damit begründet, daß jede Bahn durch Elektronen höchstens doppelt besetzt sein kann. Jetzt haben wir eine Erklärung, die aus der allgemeinen Forderung ausgeht, daß alle Eigenfunktionen antisymmetrisch sein müssen.

Nun ist es Zeit, an die Entwicklungen von 21 — 24 von F anzuschließen. Das Hundsche Aufbauprinzip ist dort bis auf die Voraussetzung abgeleitet worden, daß aus einem Term mit der azimutalen Quantenzahl l und der Zerlegung (17b) durch Berücksichtigung der Elektronenmagnete ein Singulett, Dublett, Triplett usw. entsteht, je nachdem $n - 2z + 1$ gleich 1, 2, 3 usw. ist. Wenn wir dies noch aus unseren Resultaten erschließen können, so haben wir das Aufbauprinzip vollkommen aus der Quantenmechanik abgeleitet.

Genauer gesagt, müssen wir zeigen, daß aus einem Term der spinfreien Differentialgleichung mit der Partitio (17b) und von der azimutalen Quantenzahl l genau t Terme entstehen, wo t die kleinere der beiden Zahlen $n - 2z + 1$ und $2l + 1$ ist. Die inneren Quantenzahlen j (definiert durch die Aufspaltung des Terms in $2j + 1$ Komponenten im Magnetfeld, j ist halb- oder ganzzahlig), dieser t Terme sind t aufeinanderfolgende Zahlen, die kleinste ist $\left|\frac{n-2z}{2} - l\right|$, die größte $\frac{n-2z}{2} + l$. (Siehe z. B. E. Back und A. Landé, Zeemaneffekt und Multiplettstruktur der Spektrallinien, Berlin 1925, oder F. Hund, Linienspektren und periodisches System der Elemente, Berlin 1927.)

§ 8. Wir müssen zu diesem Zwecke offenbar die innere Quantenzahl j einführen. Dies geschieht ähnlich, wie wir in F die azimutale Quantenzahl eingeführt haben. Haben wir nämlich eine (etwa antisymmetrische) Hyperfunktion, die Lösung des Eigenwertproblems

$$[H_1 + H_2]\Psi = \lambda\Psi$$

ist, so ist offenbar auch $O_{\mathfrak{R}}\Psi$ ($\mathfrak{R}$ eine beliebige Drehung) eine Lösung zum selben Eigenwert. Man schließt hieraus nach dem bekannten Schema, daß

$$O_{\mathfrak{R}}\Psi_\mu = \sum_\nu D_{\nu\mu}(\mathfrak{R})\Psi_\nu \tag{19}$$

wo die $(D_{\nu\mu}(\mathfrak{R}))$ bis auf das Vorzeichen ($O_{\mathfrak{R}}$ ist nur bis auf das Vorzeichen bestimmt) eine Darstellung der dreidimensionalen Drehgruppe ist. Die Grade dieser Darstellungen sind (wie in I. angeführt) 1, 2, 3, 4, ... Dies ist auch die Anzahl der linear unabhängigen Eigenfunktionen, die zu diesem Term gehören, was wir mit $2j + 1$ bezeichnen. Es interessieren uns hauptsächlich diejenigen Matrizen, die den Drehungen um die Z-Achse (in dieser Richtung denken wir uns ein schwaches Magnetfeld eingeschaltet) entsprechen. Diese Matrizen können gleichzeitig auf die

Diagonalform gebracht werden und haben bei einer Drehung um den Winkel α die Gestalt (j halb oder ganz!):

$$\begin{pmatrix} e^{-ij\alpha} & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i(j-1)\alpha} & & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & & e^{i(j-1)\alpha} & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & e^{ij\alpha} \end{pmatrix} \tag{20}$$

Die $2j+1$ Eigenfunktionen, die zu einem Term mit der inneren Quantenzahl j zusammengefaßt werden, müssen also so in linear unabhängige angeordnet werden können, daß sie bei einer Drehung um die Z-Achse sich lediglich mit $e^{-ij\alpha}$, $e^{-i(j-1)\alpha}$, ..., $e^{im\alpha}$, ..., $e^{ij\alpha}$ multiplizieren. Die Hyperfunktion, die sich mit $e^{im\alpha}$ multipliziert, hat die „richtige magnetische Quantenzahl" m*.

§ 9. Aus jedem Term mit der Partitio (17 b) entstanden die antisymmetrischen Hyperfunktionen $\mathfrak{P}_{\tau z}$, wo τ von $-(n-2z)$ bis $n-2z$ läuft (§ 6).

Die azimutale Quantenzahl der Eigenfunktionen $y(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n)$, von denen wir ausgingen, sei l. Dann sind $2l+1$ so viele vorhanden, als wir bisher betrachtet haben, da wir lediglich die Wirkung der Vertauschung der Elektronen berücksichtigten. Diese haben die „spinfreien magnetischen Quantenzahlen" $-l, -l+1, \ldots, \mu, \ldots, l-1, l$. Bezeichnen wir diese spinfreien magnetischen Quantenzahlen (abweichend von F) mit μ und fügen wir dies als oberen Index zu unserem $\mathfrak{P}_{\tau z}$ zu, so ist

$$P_{\mathfrak{R}}\, \mathfrak{P}^{\mu}_{\tau z} = e^{i\mu\alpha}\, \mathfrak{P}^{\mu}_{\tau z}, \tag{21}$$

wenn $\mathfrak{R}$ eine Drehung um den Winkel α um die Z-Achse ist. Da wegen (7) und § 6

$$Q_{\mathfrak{R}}\, \mathfrak{P}^{\mu}_{\tau z} = e^{i\tau\frac{\alpha}{2}}\, \mathfrak{P}^{\mu}_{\tau z} \tag{21a}$$

ist, ist also

$$O_{\mathfrak{R}}\, \mathfrak{P}^{\mu}_{\tau z} = P_{\mathfrak{R}}\, Q_{\mathfrak{R}}\, \mathfrak{P}^{\mu}_{\tau z} = e^{i\left(\mu+\frac{\tau}{2}\right)\alpha}\, \mathfrak{P}^{\mu}_{\tau z}. \tag{21b}$$

Die richtige magnetische Quantenzahl ist also $m = \mu + \frac{\tau}{2}$. Wir schreiben, um den Zusammenhang mit dem Vektorzusammensetzungsmodell besser zu sehen, diese m in eine Tabelle:

---

* m hat hier das entgegengesetzte Vorzeichen wie in F.

τ	$\mu = -l$	$-l+1$	...	$l-1$	l
$-n+2z$	$-\frac{n}{2}+z-l$	$-\frac{n}{2}+z-l+1$	...	$-\frac{n}{2}+z+l-1$	$-\frac{n}{2}+z-l$
$-n+2z+2$	$-\frac{n}{2}+z-l+1$	$-\frac{n}{2}+z-l+2$	...	$-\frac{n}{2}+z+l$	$-\frac{n}{2}+z-l+1$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$		$\vdots$	$\vdots$
$n-2z-2$	$\frac{n}{2}-z-l-1$	$\frac{n}{2}-z-l$	...	$\frac{n}{2}-z+l-2$	$\frac{n}{2}-z+l-1$
$n-2z$	$\frac{n}{2}-z-l$	$\frac{n}{2}-z-l+1$	...	$\frac{n}{2}-z+l-1$	$\frac{n}{2}-z+l$

Jeder der $(2l+1)(n-2z+1)$ Stellen dieser Tabelle entspricht eine Hyperfunktion, ihre magnetische Quantenzahl steht an der betreffenden Stelle der Tabelle. Es sind aber natürlich nicht etwa $(2l+1)$ $n-2z+1)$ Terme da, weil meistens mehrere Hyperfunktionen zu einem Term zusammengefaßt werden müssen. Wie diese Zusammenfassung zu geschehen hat, darüber gab uns § 8 Aufschluß: die $2j+1$ Hyperfunktionen eines Terms von der inneren Quantenzahl j haben die magnetischen Quantenzahlen $-j, -j+1, \ldots, j$, zu solchen Komplexen müssen die Zahlen der Tabelle vereinigt werden.

Die Figuren 1 und 2 sollen diese Tabelle (abgesehen von der ersten Zeile und Spalte) für die beiden Fälle $l < \frac{n-2z}{2}$ bzw. $l > \frac{n-2z}{2}$ veranschaulichen. Die Stellen der Hyperfunktionen mit gleicher magnetischer Quantenzahl sind durch gestrichelte Linien verbunden.

Wir haben:

1 Hyperfunktion (H. F.) mit $m = \frac{n}{2} - z + l$,

2 linear unabhängige H. F. „ $m = \frac{n}{2} - z + l - 1$,

3 „ „ „ „ $m = \frac{n}{2} - z + l - 2$,

. . . . . .

3 linear unabhängige H. F. mit $m = -\frac{n}{2} + z - l + 2$,

2 „ „ „ „ $m = -\frac{n}{2} + z - l + 1$,

1 „ „ „ „ $m = -\frac{n}{2} + z - l$.

Dies ergibt einen Term mit $j = \frac{n}{2} - z + l$, einen mit $j = \frac{n}{2} - z + l - 1$, einen mit $j = \frac{n}{2} - z + l - 2$ usw. Das kleinste j hat in der Fig. 1 den Wert $\frac{n-2z}{2} - l$, in der Fig. 2 den Wert $l - \frac{n-2z}{2}$. Es entspricht dies genau dem in § 7 angekündigten Ergebnis.

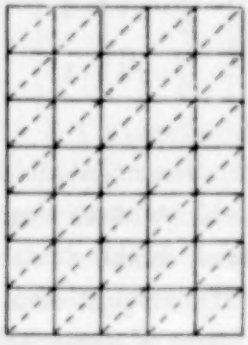


Fig. 1.

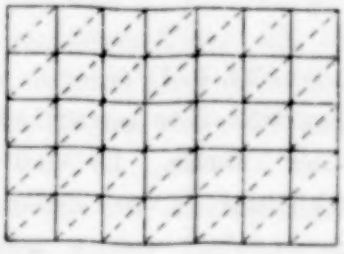


Fig. 2.

Damit ist wohl die wichtigste qualitative spektroskopische Regel abgeleitet. Man wird sich — abgesehen von der ungeheuren Leistungsfähigkeit der Quantenmechanik (in der klassischen Mechanik wäre es natürlich absolut unmöglich, eine ähnliche Rechnung durchzuführen oder z. B. die nun folgenden Intensitätsformeln streng zu berechnen) — darüber wundern, daß alles, wie man sagt, „durch die Luft" ging, d. h. ohne Bezugnahme auf die spezielle Form der Hamiltonschen Funktion, lediglich aus Symmetrieforderungen und der qualitativen Idee Paulis. Allerdings war dies bis zu einem gewisse Grade zu erwarten, daß nämlich eine dem Wesen der Dinge angepaßte Theorie diese qualitativen Erfahrungen auch ohne explizite Rechnung wird erschließen können. Dabei möchten wir bemerken, daß die verhältnismäßige Kompliziertheit unserer Überlegungen erstens daher rührt, daß das Resultat nicht ganz einfach ist und daß wir zweitens — um an Begriffsbildungen zu sparen — etwas mehr gerechnet haben, als unbedingt notwendig.

§ 10. Aus diesem Grunde auch möchten wir das Geschehene an einem Beispiel illustrieren*. Wir wählen dazu den in F angefangenen (Punkt 24) Fall. (Der Fall kommt praktisch nicht vor. Es kommt uns aber auch nur darauf an, ein möglichst einfaches Beispiel zu nehmen,

* Man kann § 10 ruhig überschlagen. Er dient nur dazu, das Vorangehende an einem Beispiel auszuführen, wobei von der Gruppentheorie kaum Gebrauch gemacht wird und an seine Stelle etwas umständliche Abzählungen treten.

das alle wesentlichen Eigenschaften beliebig komplizierter Beispiele schon aufweist.)

Wir betrachten also ein Li-Atom, mit einem Elektron in der *L*-Schale mit der azimutalen Quantenzahl 1 und zwei weiteren in der *M*-Schale, ebenfalls mit der azimutalen Quantenzahl 1.

Wenn wir von den Elektronenmagneten zuerst absehen, ist

$$L_2^2(\eta_1)P_1^{\mu_1}(\cos\vartheta_1)e^{i\mu_1\varphi_1}L_4^3(\eta_2)P_1^{\mu_2}(\cos\vartheta_2)e^{i\mu_2\varphi_2}L_4^3(\eta_3)P_1^{\mu_3}(\cos\vartheta_3)e^{i\mu_3\varphi_3} \quad (22)$$

eine Eigenfunktion dieses Zustandes, wenn man Polarkoordinaten für alle drei Elektronen einführt und η_1, η_2, η_3 proportional zu den drei Radiusvektoren, ϑ_1, ϑ_2, ϑ_3 die drei Polarwinkel und φ_1, φ_2, φ_3 die Azimute sind. Dabei kann μ_1, μ_2, μ_3 die drei Werte -1, 0, $+1$ annehmen*. Wir wollen zuerst alle linear unabhängigen Eigenfunktionen aufsuchen. Dazu müssen wir zwei Fälle unterscheiden.

I. $\mu_2 = \mu_3$, das sind die neun Möglichkeiten $\mu_1 = -1, 0, +1$; $\mu_2 = \mu_3 = -1, 0, +1$. Jede Möglichkeit gibt drei Eigenfunktionen, da wir noch η_1, ϑ_1, φ_1 mit η_2, ϑ_2, φ_2 oder mit η_3, ϑ_3, φ_3 vertauschen können. Bei einer Wechselwirkung der Elektronen erhalten wir** je einen „entarteten“ und einen „symmetrischen“ Term. Im ganzen erhalten wir folgende Terme:

$\mu_1+\mu_2+\mu_3=\mu=$	−3	−2	−1	0	1	2	3
Antisymmetrisch	0	0	0	0	0	0	0
Entartet	1	1	2	1	2	1	1
Symmetrisch	1	1	2	1	2	1	1

wie eine einfache Abzählung ergibt (das sind 27 Eigenfunktionen, da die entarteten doppelt zu zählen sind).

II. $\mu \neq m_3$, das sind wieder neun Möglichkeiten. Jeder Möglichkeit entsprechen vier Terme: ein antisymmetrischer, zwei entartete, ein symmetrischer*. Wir haben also folgende Tabelle:

$\mu_1+\mu_2+\mu_3=\mu=$	−3	−2	−1	0	1	2	3
Antisymmetrisch	0	1	2	3	2	1	0
Entartet	0	2	4	6	4	2	0
Symmetrisch	0	1	2	3	2	1	0

* Siehe z. B. E. Schrödinger, Abhandlungen zur Wellenmechanik. Leipzig 1927.

** E. Wigner, ZS. f. Phys. **40**, 492, 1926; W. Heisenberg, ebenda **41**, 239, 249—251, 1927; A. Unsöld, Ann. d. Phys. **82**, 355, 1927.

Im ganzen haben wir also folgende Terme:

$\mu =$	-3	-2	-1	0	1	2	3
Antisymmetrisch	0	1	2	3	2	1	0
Entartet	1	3	6	7	6	3	1
Symmetrisch	1	2	4	4	4	2	1

Das sind 81 linear unabhängige Eigenfunktionen, wie man auch direkt abzählen kann. Wenn wir die durch die Drehgruppe geforderten Zusammenfassungen vornehmen, so erhalten wir:

$l =$	3 (7fache Terme)	2 (5fache Terme)	1 (3fache Terme)	0 (einfache Terme)
Antisymmetrisch . . .	0	1	1	1
Entartet	1	2	3	1
Symmetrisch	1	1	2	0

Wenn wir die Wechselwirkung der Elektronen berücksichtigen, wird also der ursprüngliche Term in diese 14 Terme aufspalten. Bisher ist dies alles eine Wiederholung aus *F*.

Wenn wir jetzt die Elektronenmagnete einführen, so entstehen aus allen 81 linear unabhängigen Eigenfunktionen je 8 Hyperfunktionen. Wenn wir noch nachweisen können, daß ein (natürlich nur in den Elektronenschwerpunkten) antisymmetrischer Term der vorigen Tabelle mit $l = 0, 1, 2$ ein Quartett von *S*-, *P*-, *D*-Termen, je ein entarteter mit $l = 0, 1, 2, 3$ je ein Dublett von *S*-, *P*-, *D*-, *B*-Termen liefern, während die symmetrischen gar keine antisymmetrischen Hyperfunktionen liefern, so sind wir am Ziel.

Da es sich ohnehin nur um ein Beispiel handelt, zeigen wir dies nur an einem einzigen Term der Tabelle, an einem entarteten Term mit $l = 1$.

Wir haben, wenn wir die Elektronenmagnete einführen, folgende linear unabhängigen Eigenfunktionen (der obere Index bedeutet die spinfreie magnetische Quantenzahl, die unteren Indizes haben dieselbe Bedeutung wie in § 3):

$$\Phi^{-1}_{-1-1-1} \quad \Phi^{-1}_{-1-11} \quad \Phi^{-1}_{-11-1} \quad \Phi^{-1}_{1-1-1} \quad \Phi^{-1}_{11-1} \quad \Phi^{-1}_{1-11} \quad \Phi^{-1}_{-111} \quad \Phi^{-1}_{111}$$

$$\Phi^{0}_{-1-1-1} \quad \Phi^{0}_{-1-11} \quad \Phi^{0}_{-11-1} \quad \Phi^{0}_{1-1-1} \quad \Phi^{0}_{11-1} \quad \Phi^{0}_{1-11} \quad \Phi^{0}_{-111} \quad \Phi^{0}_{111}$$

$$\Phi^{1}_{-1-1-1} \quad \Phi^{1}_{-1-11} \quad \Phi^{1}_{-11-1} \quad \Phi^{1}_{1-1-1} \quad \Phi^{1}_{11-1} \quad \Phi^{1}_{1-11} \quad \Phi^{1}_{-111} \quad \Phi^{1}_{111}$$

Das sind 24 Eigenfunktionen. Hierbei wurde aber so getan, als ob zum ursprünglichen Terme nur eine Eigenfunktion gehörte; da er in Wahrheit zweifach entartet ist, erhöht sich die Anzahl von 24 auf 48. Aus den

acht $\Phi^{\mu}_{s_1 s_2 s_3}$ einer Reihe der Tabelle lassen sich Hyperfunktionen bilden, die bei der Vertauschung der Elektronen (r und s) sich nach irreduziblen Darstellungen der symmetrischen Gruppe transformieren *.

$\Phi^{\mu}_{-1\,-1\,-1}$	ist entartet,
$\Phi^{\mu}_{-1\,-1\,1}$, $\Phi^{\mu}_{-1\,1\,-1}$, $\Phi^{\mu}_{1\,-1\,-1}$	gibt 1 symm., 2 entartete, 1 antisymm. Hyperf.,
$\Phi^{\mu}_{1\,1\,-1}$, $\Phi^{\mu}_{1\,-1\,1}$, $\Phi^{\mu}_{-1\,1\,1}$	„ 1 „ 2 „ 1 „ „
$\Phi^{\mu}_{1\,1\,1}$	ist entartet.

Wir haben im ganzen zwei antisymmetrische Hyperfunktionen aus den Φ^{μ}. Da $\mu = -1, 0, 1$ sein kann, haben wir im ganzen sechs solche Hyperfunktionen. Dabei nimmt $\mu + \frac{\Sigma \mathfrak{r}}{2}$ die Werte $-\frac{3}{2}$, $-\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$ an. Das ist ein Term mit $j = \frac{3}{2}$ und einer mit $j = \frac{1}{2}$, wir haben also ein Dublett mit den richtigen inneren Quantenzahlen.

Auswahl- und Intensitätsregeln.

§ 11. Wir wenden uns nun den Auswahl- und Intensitätsregeln zu. Dabei ist das Folgende zu beobachten: Die Paulische Theorie des rotierenden Elektrons gilt nur für den Fall, daß die Geschwindigkeit des Elektrons gegenüber der Lichtgeschwindigkeit zu vernachlässigen ist. Wie das rotierende Elektron bzw. ein System von rotierenden Elektronen relativistisch zu behandeln ist, ist zurzeit eine offene Frage **. Es hätte also für uns nicht viel Sinn, an Stelle der elektrischen Feldstärken mit den Vektorpotentialen zu rechnen, obwohl es sicher ist, daß dies der richtige Weg wäre ***.

Bevor wir die Auswahlregeln ableiten können, müssen wir die Symmetrieverhältnisse etwas genauer betrachten, als dies bisher notwendig war. Daß das Energieeigenwertproblem gegenüber einer Drehung invariant ist, ist selbstverständlich und wurde auch im vorangehenden schon benutzt. Wie steht es aber mit der Spiegelung? Wenn wir ein System, das sich im Laufe der Zeit gar nicht ändert (also eine Eigenfunktion des Energieoperators darstellt), in einem Spiegel ansehen, so muß die Zustandsfunktion des so betrachteten Zustandes auch eine Eigenfunktion des Energieoperators (und zwar zum selben Eigenwert) sein. Im Raume an und für sich ist ja rechts und links nicht bevorzugt.

---

* Siehe Zitate ** auf S. 87, insbesondere das zweite. (Die Arbeiten enthalten keine gruppentheoretischen Rechenmethoden.) Es ist zu beachten, daß die Φ bei der Vertauschung der r allein sich wie entartete Funktionen benehmen.

** Siehe jedoch P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **117**, 610, 1928.

*** Derselbe, ebenda (A) **114**, 710, 1927.

Wie sich die Hyperfunktion eines Zustandes bei der Verdrehung desselben transformiert, haben wir in der Einleitung (und hauptsächlich in I.) gesehen. Aber auch was bei einer Spiegelung geschieht, ist leicht zu übersehen. Im Koordinatensystem, das durch Spiegelung im Ursprungspunkt aus dem alten hervorgeht, wo also $X' = -X$, $Y' = -Y$, $Z' = -Z$ ist, entspricht einem Zustand mit der Hyperfunktion

$$\mathfrak{P}(x_1, y_1, z_1, \ldots, x_n, y_n, z_n; s_1, \ldots, s_n)$$

der Zustand mit der Hyperfunktion $\overline{\mathfrak{P}}$

$$\overline{\mathfrak{P}}(x_1, y_1, z_1, \ldots, x_n, y_n, z_n; s_1, \ldots, s_n)$$
$$= \mathfrak{P}(-x_1, -y_1, -z_1, \ldots, -x_n, -y_n, -z_n; s_1, \ldots, s_n). \quad (23)$$

Dies geht daraus hervor, daß ein Nordpol in einem Spiegel zu einem Südpol wird: $|\mathfrak{P}(x_1, \ldots, z_n; s_1, \ldots, s_n)|^2$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß das ν-te Elektron an der Stelle x_ν, y_ν, z_ν mit dem Drehimpuls in der Z-Achse s_ν ($= \pm 1$) gefunden wird. Dem entspricht im zweiten Koordinatensystem, daß das ν-te Elektron an der Stelle $-x_\nu, -y_\nu, -z_\nu$, aber ebenfalls mit dem Drehimpuls s_ν (in der Z'-Achse!) gefunden wird. Hieraus folgt

$$|\overline{\mathfrak{P}}(x_1, \ldots, z_n; s_1, \ldots, s_n)|^2 = |\mathfrak{P}(-x_1, \ldots, -z_n; s_1, \ldots, s_n)|^2, \quad (23a)$$

womit (23) bis auf die „Phasen" bewiesen ist, durch weitere Versuche beweist man sie mühelos ganz.

Das Energieeigenwertproblem läßt also folgende Operationen zu:

I. Vertauschung aller Koordinaten beliebiger Elektronen. Indessen wird dies uns hier nicht mehr interessieren, da wir uns auf antisymmetrische Lösungen beschränken.

II. Weiter ist mit $\mathfrak{P}$ auch $O_{\mathfrak{R}}\mathfrak{P}$ eine Lösung des Eigenwertproblems.

III. Zuletzt ist mit $\mathfrak{P}(x_1, \ldots, z_n; s_1, \ldots, s_n)$ auch

$$\mathfrak{P}(-x_1, \ldots, -z_n; s_1, \ldots, s_n)$$

Lösung.

Da die Operationen von I., II., III. vertauschbar sind, kann man sie der Reihe nach einzeln betrachten. Die Darstellung, die den Operationen von I. entspricht, ist immer die antisymmetrische.

Die Darstellungen, die denen von II. entsprechen, sind natürlich die Darstellungen der dreidimensionalen Drehgruppe. Wir sahen, daß bei Elementen mit ungerader Ordnungszahl die zweideutigen, bei geraden Elementen die eindeutigen auftreten. Die Dimension der Darstellung bezeichneten wir mit $2j + 1$ und j war die innere Quantenzahl.

§ 12. Die Operation von III. war auch Substitution des Problems $H_1 y(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n) = \lambda y(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n)$. Wir nannten in F die Funktion y

normal oder gespiegelt*, je nachdem der Substitution von III. die Matrix (-1^l) oder (-1^{l+1}) entsprach. Bei unserem jetzigen Standpunkt ist es zweckmäßiger, eine andere Unterscheidung einzuführen, nämlich die Terme in positive [der Operation III. entspricht die Matrix (1)] und negative [mit der Matrix (-1)] einzuteilen. Die richtiggestellte** Auswahlregel von F lautet dann (l ändert sich um ± 1 oder 0): positive Terme kombinieren nur mit negativen, negative nur mit positiven. Eine Hyperfunktion hat positiven oder negativen Charakter, je nachdem der Term, aus dem sie entstanden ist, diesen oder jenen Charakter hatte. Die gesperrt gedruckte Auswahlregel gilt auch bei Berücksichtigung der Elektronenmagnete streng. Es verschwindet nämlich etwa

$$\sum_{s_1, \ldots, s_n} \int x_1 \Psi(x_1, \ldots, z_n; s_1, \ldots, s_n) \widetilde{\Psi'}(x_1, \ldots, z_n; s_1, \ldots, s_n), \qquad (24)$$

wenn sowohl Ψ wie Ψ' positive, oder beide negative Hyperfunktionen sind. Man sieht dies leicht ein, indem man für die x_ν, y_ν, z_ν die Variable $-x_\nu$, $-y_\nu$, $-z_\nu$ einführt.

Wir wollen jetzt die Wirkung eines schwachen magnetischen Feldes in der Z-Achse betrachten. Dieses zerstört die Symmetrie II. unserer Differentialgleichung, so daß sie nur die Achsensymmetrie in der Z-Achse behält. Da die irreduziblen Darstellungen der übrigbleibenden Gruppe sämtlich von der Dimension 1 sind, spaltet der $2j+1$-fache Eigenwert in $2j+1$ einfache Terme auf. Wir haben $2j+1$ Eigenfunktionen, die sich bei der Drehung um die Z-Achse um den Winkel α bzw. mit $e^{-ij\alpha}$, $e^{-i(j-1)\alpha}$, ..., $e^{ij\alpha}$ multiplizieren. Der Term, dessen Hyperfunktion sich mit $e^{im\alpha}$ multipliziert, hat die magnetische Quantenzahl m.

m ändert sich bei einem Übergang nicht, wenn die Strahlung in der Z-Achse polarisiert ist. Betrachten wir nämlich das Integral

$$\int z_1 \Psi_m \widetilde{\Psi}'_{m'} = J \qquad (25)$$

von einem um den Winkel α verdrehten Koordinatensystem, d. h. bilden wir das Integral

$$\int O_{\mathfrak{R}} z_1 \Psi_m \cdot \overline{O_{\mathfrak{R}} \Psi'_{m'}} = J',$$

wo $\mathfrak{R}$ eine Drehung um die Z-Achse um den Winkel α ist, so finden wir dafür

$$\int z_1 \Psi_m e^{-im\alpha} \widetilde{\Psi}'_{m'} e^{im'\alpha} = J'. \qquad (25a)$$

* Diese Einteilung ist mit der Laporte-Russellschen in ungestrichene und gestrichene identisch.

** ZS. f. Phys. **45**, 601, 1927.

J muß bis auf das Vorzeichen gleich J' sein (da die Darstellung $O_{\mathfrak{R}}$ orthogonal ist), dies ist aber nur der Fall, wenn $m = m'$ ist, sonst muß $J = J' = 0$ sein.

Bei einer Strahlung, die in der XY-Ebene polarisiert ist, muß sich m um ± 1 ändern. Die Integrale

$$\int (x_1 + i y_1) \Psi_m \widetilde{\Psi}'_{m'} \quad \text{und} \quad \int (x_1 - i y_1) \Psi_m \widetilde{\Psi}'_{m'} \tag{25b}$$

verschwinden nämlich beide, wenn $|m - m'| \neq 1$. Daher verschwindet dann auch $\int x_1 \Psi_m \widetilde{\Psi}'_{m'}$ und $\int y_1 \Psi_m \widetilde{\Psi}'_{m'}$. Damit haben wir die Auswahlregeln für die magnetische Quantenzahl.

Jetzt ist es auch sehr leicht, die Regel $\Delta j = 0, \pm 1$ herzuleiten. Betrachten wir den Übergang von j zu j', wo etwa $j' \geqq j + 2$ seien. Die $2j' + 1$ Eigenfunktionen von der inneren Quantenzahl j' seien $\Psi'_{-j'}$, $\Psi'_{-j'+1}, \ldots, \Psi'_{j'}$, die $2j + 1$ von der inneren Quantenzahl j seien Ψ_{-j}, $\Psi_{-j+1}, \ldots, \Psi_j$. Da $j' \geqq j + 2$, existiert vom Zustand $\Psi'_{j'}$ kein Übergang (weder in der XY-Ebene, noch in der Z-Richtung polarisiert) zu irgend einem Ψ_μ. Die Integrale

$$\int (\alpha x_k + \beta y_k + \gamma z_k) \Psi_\mu \widetilde{\Psi}'_{j'} = 0 \tag{26}$$

verschwinden also bei beliebigem α, β, γ alle. Es gilt dies also auch für die Integrale

$$\int (\alpha' x_k + \beta' y_k + \gamma' z_k) \cdot O_{\mathfrak{R}} \Psi_\mu \cdot \widetilde{O_{\mathfrak{R}} \Psi'_{j'}} = 0 \tag{26a}$$

mit beliebigem $\mathfrak{R}$, also auch

$$\int (\alpha' x_k + \beta' y_k + \gamma' z_k) \Psi_\nu \widetilde{O_{\mathfrak{R}} \Psi'_{j'}} = 0, \tag{26b}$$

da ja die $O_{\mathfrak{R}} \Psi_\mu$ Linearkombinationen der Ψ_ν sind und umgekehrt. Nun ist

$$O_{\mathfrak{R}} \Psi'_{j'} = \sum_l D_{lj'}(\mathfrak{R}) \Psi'_l, \tag{26c}$$

was mit $\overline{D_{\lambda j'}(\mathfrak{R})}$ multipliziert und über $\mathfrak{R}$ integriert

$$\int_{\mathfrak{R}} \overline{D_{\lambda j'}(\mathfrak{R})} O_{\mathfrak{R}} \cdot \Psi'_{j'} = c \Psi'_\lambda \tag{26d}$$

ergibt.

Multiplizieren wir also (26b) mit $D_{\lambda j'}(\mathfrak{R})$ und integrieren über $\mathfrak{R}$, so erhalten wir*

$$\int (\alpha' x_k + \beta' y_k + \gamma' z_k) \Psi_\nu \widetilde{\Psi}'_\lambda = 0. \tag{27}$$

Ein Übergang mit $|j' - j| \geqq 2$ kommt also nicht vor, j ändert sich um 0 oder ± 1. Außerdem zeigt man leicht, daß ein Übergang von $j = 0$ zu $j = 0$ nicht vorkommt.

* Da (26b) identisch in α', β', γ' gilt, können wir sie bei der Integration konstant halten.

§ 13. Hiermit haben wir also gesehen, daß die Auswahlregel für die magnetische Quantenzahl m, für die innere Quantenzahl j und die „Laportesche Regel“ auch bei Mitberücksichtigung der Elektronenmagnete gilt. Zu beachten ist natürlich, daß die Berücksichtigung der Elektronenmagnete bei ganz hohen Geschwindigkeiten nicht ganz korrekt sein dürfte, worauf wir schon in § 11 hingewiesen haben. Immerhin ist es bemerkenswert, daß uns keine einzige Durchbrechung dieser Regeln in irdischen Lichtquellen bekannt ist.

Wenn H_2 im Verhältnis zu H_1 klein ist, so gelten auch die Regeln für die Änderung von l noch gut, auch gilt dann das Verbot der Interkombination verschiedener Multiplettsysteme. Bei den normalen Serienspektren, die also aus (im Sinne von F) normalen Termen bestehen, gilt die Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$ noch streng, da eine Durchbrechung dieser Regel gleichzeitig die Auswahlregel für j oder die Laportesche Regel verletzen würde.

Leicht zeigt man auch die einfachen Summensätze, die in F (18) und* vorkommen und die genau gelten, wenn man l durch j ersetzt. Sie regeln das Verhältnis der Intensitäten der verschiedenen Zeemankomponenten derselben Linie. Man findet diese Formeln auch bei M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan** und bei P. A. M. Dirac***.

Dasselbe gilt vom Verschwinden des linearen Starkeffekts und den Formeln für den quadratischen, die in F Punkt 18 gegeben sind. Diese gelten also — entgegen der dortigen Annahme — streng bei beliebigem Multiplettsystem, wenigstens solange die Aufspaltungen nicht allzu groß werden. Zu beachten ist natürlich, daß auch m bei den ungeraden Elementen halbzahlig ist. Zusammenfassend kann man also sagen, daß ein linearer Starkeffekt nur im Falle der zufälligen Entartung (Wasserstoffatom) auftritt und das die quadratische Aufspaltung nach der Formel

$$\Delta E = (A + B m^2)\, \mathfrak{E}^2 \tag{28}$$

vor sich geht, wobei A und B von Term zu Term verschiedene Konstanten sind. Es ist bemerkenswert, daß diese Formel bei beliebigen Kopplungsverhältnissen in Strenge gilt (im Gegensatz z. B. zu der Landéschen g-Formel), allerdings kann man den Wert der Koeffizienten A und B hier nicht angeben.

---

* ZS. f. Phys. **45**, 601, 1927.
** Ebenda **35**, 557, 1926.
*** Proc. Roy. Soc. (A) **111**, 281, 1926.

§ 14. Wesentlich komplizierter ist die Ableitung der Summensätze, die sich auf das Verhältnis der Intensität verschiedener Linien eines Multipletts beziehen. Sie gelten nur, wenn die Multiplettaufspaltung klein ist, und man muß zu ihrer Ableitung auf die Überlegungen zurückgreifen, die wir zur Ableitung des Aufbauprinzips der Serienspektren angewendet haben. Auch erfordern sie die Kenntnis einiger mathematischer Formeln, die in der Literatur nicht vorkommen und die einfach hinzuschreiben nicht angängig erscheint. Ähnliches gilt von den Landéschen g-Formeln. Wir möchten daher die Behandlung dieser Fragen auf den „dritten Teil“ verschieben.

Göttingen und Berlin, Februar 1928.

Unpolare Bindung und Atomrefraktion. I.

Von **R. Samuel** in Breslau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 27. März 1928.)

A.: Die Oktetttheorie von Lewis wird modifiziert. Es ergibt sich, daß die unpolare Bindung als eine Art Anregungsprozeß des positiven Atoms behandelt werden kann. B.: Das Gebiet der unpolaren Bindung wird abgegrenzt. Auch für unpolare anorganische Moleküle können, wie für organische, die Molekularrefraktionen in Atomrefraktionen zerlegt werden, wenn Bindungsart und Wertigkeit berücksichtigt werden. Die Atomrefraktionen lassen Aussagen über die Bindungsfestigkeit unpolarer Moleküle und die verschiedenen Arten der Bindung zu.

A. Einleitung.

In einer Reihe neuerer Arbeiten* wurde versucht, das Problem der Valenzzahlen und der verschiedenen Klassen der chemischen Verbindungen in einen näheren Zusammenhang mit der Elektronenkonfiguration der Atome zu bringen. Dabei ergab sich zwangsläufig sowohl für Elemente, die nur eine Wertigkeitsstufe zeigen, wie für solche mit wechselnden Valenzzahlen, ferner auch für komplexe Salze eine gewisse Gleichartigkeit der theoretischen Behandlung. Darauf aufbauend, soll im folgenden versucht werden, eine umfassendere Systematik der chemischen Verbindungen zu geben und zu zeigen, zu welchen Folgerungen eine solche einheitliche Auffassung des Wesens der Molekülbildung führt.

Um die Grundgedanken, die hierfür maßgebend waren, deutlicher darzustellen, gehen wir zweckmäßigerweise von den Anschauungen aus, die G. N. Lewis** entwickelt hat. Lewis fand etwa gleichzeitig mit Kossel*** die überragende Bedeutung der Edelgaskonfiguration für den Bau der Ionen und damit der aus Ionen aufgebauten polaren Moleküle. Darüber hinaus aber versuchte er auch, vom Standpunkt der Atomphysik aus eine Theorie der unpolaren Molekülbindung zu geben. Den wesentlichen Kern seiner Anschauungen bilden die Annahmen, 1. daß auch im unpolaren Molekül die äußerste Schale jedes Atoms im allgemeinen mit acht — bei

---

* H. Lessheim und R. Samuel, Die Valenzzahl, Berlin 1927 (zitiert als I); H. Lessheim, Jul. Meyer und R. Samuel, ZS. f. Phys. **43**, 199, 1927 (II); dieselben, ZS. f. anorg. Chem. **165**, 253, 1927 (III); über die früheren Arbeiten vgl. (I).

** Vgl. die deutsche Ausgabe: G. N. Lewis, Die Valenz, Braunschweig 1927.

*** W. Kossel, Ann. d. Phys. **49**, 229, 1916.

den leichtesten mit zwei — Elektronen besetzt sei (Oktett-Theorie), und 2. daß die (einfache) Bindung durch zwei Elektronen bewirkt werde, die den beiden Atomen gemeinsam angehören (Theorie des Elektronenpaares), die Doppelbindung durch vier Elektronen usw. Daraus ergab sich dann weitgehend die Möglichkeit, das chemische Tatsachenmaterial einheitlich aufzufassen, beispielsweise die mehr oder minder große Polarität des betreffenden Moleküls durch die Verschiebung des Elektronenpaares nach der Seite des einen Partners hin zu deuten, so daß die polaren Moleküle als Grenzfall erschienen. Diese wichtigen Überlegungen wurden durch andere weiter ausgebaut*, wobei, abgesehen von der Berücksichtigung der Entwicklung der Quantentheorie des Atombaues und der Kenntnisse der Konfiguration der Außenelektronen der Atome, der prinzipiell wichtigste Fortschritt wohl die Einführung dynamischer Atommodelle an Stelle der von Lewis näherungsweise benutzten statischen ist. Das die Bindung bewirkende Elektronenpaar wird dabei dadurch realisiert, daß die Kerne der beiden im unpolaren Molekül aneinandergekoppelten Atome je durch zwei Valenzelektronen umkreist werden. Knorr** zeichnet daher das Schema des Methanmoleküls in der Weise, daß der Kern des H-Atoms sowohl durch das Valenzelektron des H-Atoms, wie durch eines der vier Valenzelektronen des C umkreist wird, während gleichzeitig der Kern des C-Atoms sowohl innerhalb der Bahnen der vier eigenen Valenzelektronen, wie auch der der vier H-Atome liegt, also von acht Valenzelektronen umkreist wird.

Die beiden Grundlagen der Anschauung von Lewis, sowohl die Theorie des Elektronenpaares wie die Oktett-Theorie, können modifiziert und dadurch vereinfacht werden. Wir wollen von vornherein annehmen, daß jede einzelne unpolare Bindung nicht durch zwei, sondern nur durch ein Elektron realisiert wird***. Damit wird die Anschauung über-

---

* Lit.-Angaben vgl. H. G. Grimm, Artikel Atomchemie, Handb. d. Phys. XXIV und (I, II, III).

** C. A. Knorr, ZS. f. anorg. Chem. **129**, 109, 1923.

*** Die unten näher beschriebene Modellvorstellung wird auch der quantenmechanischen Kopplung (vgl. W. Heitler und F. London, ZS. f. Phys. **44**, 455, 1927; F. London, ebenda **46**, 455, 1928) besser entsprechen. Denn das Fehlen der Polarität, die auch in unpolaren Molekülen stets vorhanden ist und in dieser Arbeit quantitativ angegeben werden kann, ist einer der wesentlichen Einwände gegen die bisherige quantenmechanische Theorie der unpolaren Bindung. Berücksichtigt man, daß nach London geradzahlige positive Valenzzahlen der Halogene, z. B. im ClO_2, ebenso unmöglich sind, wie der fünfwertig positive Stickstoff, z. B. im N_2O_5 (im Ammoniumion ist N doch wohl wie im NH_3 als der negative Partner anzusehen, weshalb der Hinweis auf dieses nicht zur Erklärung

nommen, daß auch im unpolaren Molekül ein mehr im positiven und ein mehr im negativen Sinne aufzufassender Partner vorhanden ist. Die Valenzelektronen des positiven Teiles und nur sie sollen gleichzeitig im Kraftfeld beider Kerne laufen und dadurch die Bindung bewerkstelligen.

Der grundsätzliche Unterschied der beiden Auffassungen erhellt, wenn wir jetzt das C-Atom betrachten. Das normale C-Atom besitzt im freien Zustand im ganzen sechs Elektronen, zwei in der K-Schale mit der Hauptquantenzahl $n = 1$, die nicht mehr wirksam werden, und die vier Valenzelektronen in der L-Schale mit $n = 2$. Von einem wirklichen Aufbau oder Abbau der Schalen kann man bei der unpolaren Bindung nicht sprechen. Nur bei einem polaren Molekül werden die Valenzelektronen des Metalls wirklich ganz aus dem Atomverband herausgelöst und vervollständigen die Schale des Metalloids zur Edelgasschale. Bei einem unpolaren Molekül kann davon nur insofern die Rede sein, als die Bahnen der Valenzelektronen des positiven Atoms in die Lücken der Konfiguration des negativen Atoms eingreifen. Sprechen wir jedoch in diesem Sinne, so können wir den Unterschied zwischen der ursprünglichen Auffassung und der modifizierten so angeben: Wird die Bindung durch ein Elektronen*paar* bewirkt, so wird nicht nur die Konfiguration des negativen Atoms ergänzt, sondern auch die Außenschale des positiven Atoms im gleichen Sinne aufgebaut. Wird die Bindung *allein* durch die Valenzelektronen

genügt), so ergibt sich der Schluß, daß die für die mit zwei Elektronen vollbesetzte Schale ausreichende Form des Pauliprinzips für die Schalen mit sechs und mehr Elektronen nicht ausreicht. Gelingt es, eine andere Form zu finden, durch die dann auch die besondere Stabilität der Edelgaskonfiguration erklärt wird, so wird damit die Polarität, der Unterschied zwischen dem mehr positiven und dem mehr negativen fungierenden Partner, automatisch eingeführt, die unser Modell besser wiedergibt als das von *Lewis*. Wenn wir weiter die Molekülbindung als Zustand der „Anregung" des positiven Atoms behandeln werden, so sei schon hier darauf hingewiesen, daß die von *London* vorgenommene Verteilung der Elektronen auf andere Untergruppen der äußeren Schale, durch die er Symmetriecharaktere und Valenzzahlen erhält, gleichfalls einer Anregung der Atome entspricht. Allerdings sehen wir darin, daß diese Anregungszustände nach *London* bereits vor dem Eingehen der Bindung realisiert sein müssen, einen weiteren prinzipiellen Einwand gegen seine Auffassung. Eine detaillierte Stellungnahme zu den Ergebnissen der Quantenmechanik soll in einer demnächst erscheinenden Arbeit von H. *Lessheim* gegeben werden. Im folgenden wird sich ergeben, daß wir mit den Gesetzen und Anschauungen der korrespondenzmäßigen Quantentheorie zunächst weitgehend auskommen, was sich dadurch erklärt, daß der Chemismus der Atome als ein Effekt I. Ordnung betrachtet werden kann. Für ihn ist vor allem die verschiedene Verteilung der Außenelektronen auf die Gruppen und Untergruppen und die damit zusammenhängende verschiedene Stärke der Bindung an den Atomrumpf maßgebend.

des metallischen Teiles bewirkt, so findet für das positive Atom stets lediglich ein Abbau statt. Wir nehmen daher als erste Annäherung modellmäßig an, daß z. B. im CCl_4 (wo Cl sicher als der negative Partner anzusehen ist) lediglich die vier Valenzelektronen des C zu diesem und zu je einem der Cl-Atome in Beziehung stehen. Dadurch, daß sie im Kraftfeld des C- und des Cl-Atoms laufen, erfährt dessen Konfiguration eine gewisse Ergänzung und wird edelgasähnlich.

Verschiedene Gründe führen zu dieser Auffassung. Zunächst ist festzustellen, daß die Gedanken, die Lewis zum Begriff des Elektronenpaares führten, auf Grund unserer heutigen Kenntnisse überholt sind. Die Tatsache, daß He und negatives H gerade nur zwei Elektronen besitzen, liegt an der heute aufgeklärten Besetzungszahl der *K*-Schale, steht aber in keinem Zusammenhang mit dem Bindungsmechanismus der Moleküle. Auf die Tatsache, daß die überwiegende Mehrzahl der Moleküle eine gerade Elektronenzahl hat, kommen wir noch ausführlich zurück. Auch sie ergibt kein Argument zugunsten der Elektronenpaarauffassung.

Weiter müssen wir berücksichtigen, daß wir eine Theorie ausbilden wollen, die polare und unpolare Moleküle in sich begreift. Zwischen polarer und unpolarer Bindung besteht, wie wir bereits früher (vgl. I) betonten, ein grundsätzlicher Unterschied überhaupt nicht, sondern nur ein gradueller. Zwischen dem Fall der extrem heteropolaren Bindung, bei dem die Valenzelektronen des positiven Partners ganz an den negativen abgegeben werden, und der rein homöopolaren Bindung, bei der beide Atome völlig gleichberechtigt sind, gibt es jede Übergangsstufe. Man kann daher bei unpolarer Bindung sagen, daß die Valenzelektronen des positiven Teiles auf den negativen zu „beansprucht“ werden und daß im Grenzfall der heteropolaren Bindung diese Beanspruchung bis zur Ablösung führt. Es wird durch diese Überlegung unmittelbar plausibel, daß man auch bei unpolarer Bindung nicht von Bindung durch Elektronenpaare unter aktiver Beteiligung der Außenelektronen des negativen Partners reden kann, sondern daß lediglich die Valenzelektronen des positiven Teiles dafür verantwortlich zu machen sind.

Die Theorie des Elektronenpaares führt Lewis überdies zu Widersprüchen mit der Oktetttheorie, so daß er ihr Ausnahmen zugestehen muß. Diese Ausnahmen treten bei allen hohen positiven Valenzzahlen auf, eben weil die Theorie des Elektronenpaares auch den Aufbau des positiven Partners fordert. Weder das positiv drei-, fünf- oder siebenwertige Cl noch der vier- oder sechswertige S, noch der fünfwertige P sind beispiels-

weise von einem Elektronen-Oktett umgeben. So finden wir bei Lewis in dem Kapitel „Ausnahmen von der Achterregel" so normale Verbindungen wie PCl_5, und Lewis hat lange und vergeblich nach experimentellen Belegen gesucht, um die Fünfwertigkeit des P aus der Welt schaffen zu können. Da die maximale Besetzungszahl der Außenschale der Edelgase 8 ist, müssen die Atome, die nur eine bis drei Stellen vor dem Edelgas stehen, immer zu Ausnahmen führen, wenn sie in positivem Sinne mit einer Valenzzahl auftreten, die ihre negative (und damit die Lücken ihrer Elektronenkonfiguration) absolut genommen übersteigt.

Für uns jedoch existieren die Ausnahmen nicht, denn auch die Achterregel muß zwangsläufig modifiziert werden. Die Oktetttheorie ist theoretisch durch die Stabilität der Edelgaskonfiguration begründet. Die acht Außenelektronen, etwa des Ne, besetzen die L-Schale vollständig, und das äußert sich in seiner chemischen Trägheit und ebenso darin, daß das Ne eine impulslose Außenschale besitzt und daher diamagnetisch ist (Grundterm $^1S_0$). Auch den Untergruppen und Teiluntergruppen, in die jede Schale bei Berücksichtigung der weiteren Quantenzahlen zerfällt, und die bei voller Besetzung gleichfalls impulslos sind, kommt eine ähnliche Stabilität wie der ganzen Schale zu. So wurden bereits früher* Moleküle mit abgeschlossener bzw. unabgeschlossener Restkonfiguration des positiveren Teiles unterschieden, je nachdem, ob nach Beanspruchung von Valenzelektronen nur vollbesetzte Teiluntergruppen usw. zurückbleiben oder nicht. Dann bedeutet die Maximalwertigkeit stets den Abbau der Elektronen, die außerhalb einer vollen Schale stehen, die niederen Stufen entsprechend den Abbau der Elektronen, die außerhalb einer vollen Untergruppe bzw. Teiluntergruppe stehen**. Die Differenz von zwei Einheiten, die bei den Valenzzahlen so häufig auftritt, ist danach eine Folge der Differenz der maximalen Besetzungszahlen 2, 4 und 6. Anstatt also zu fordern, daß die Bindung durch je zwei Elektronen bewirkt wird, und daß jedes Atom im Molekül von acht Elektronen umgeben ist, müssen wir heute auf Grund der Fortschritte der Quantentheorie des Atombaues sagen: Nur je ein Valenzelektron des positiven Teiles ist für jede chemische Valenz verantwortlich; die Achterregel ist lediglich der wichtigste Spezialfall der Forderung, daß die zurückbleibende Restkonfiguration des positiven Atoms „abgeschlossen" ist. Moleküle wie PCl_5 sind jetzt keine Ausnahmen mehr.

---

* (I) Abschn. 12 und 20.

** Vgl. auch in (I) den „Umbau der Restkonfiguration" sowie auch die Atome mit „symmetrischer Konfiguration" (Abschn. 20).

Eine geringfügige Modifikation erfährt damit auch gleichzeitig die Unterscheidung in paare und unpaare Moleküle, d. h. solche mit gerader und solche mit ungerader Elektronenzahl. An ihre Stelle treten die Moleküle mit abgeschlossener und mit unabgeschlossener Restkonfiguration des positiven Teiles. Beide Definitionen sind in den kleinen Perioden identisch. Aber in den großen Perioden, in denen die Untergruppen mit höheren Besetzungszahlen aufgebaut werden, treten vereinzelt auch Moleküle auf, die zwar eine paare Elektronenzahl, aber keine abgeschlossene Restkonfiguration des positiven Atoms besitzen. Beispiele sind $TiCl_2$, VCl_3 u. a. Nach Beanspruchung von zwei bzw. drei Valenzelektronen bleiben hier zwar zwei Elektronen in der Teiluntergruppe 3_{32} zurück, diese ist jedoch noch nicht mit zwei, sondern erst mit vier Elektronen aufgefüllt. Wir werden in einer zweiten Notiz darauf zurückkommen, daß derartige Moleküle in die gleiche Klasse wie die unpaaren gehören.

Diese Darstellung übernimmt nicht nur alle von Lewis u. a. gefundenen Zusammenhänge und ist dabei im heuristischen Sinne einfacher, sondern beseitigt auch alle Ausnahmen und Schwierigkeiten. Sie bedeutet also, daß wir den Grundgedanken von Lewis, die polare Bindung in gleicher Weise wie die unpolare, nur als deren Grenzfall zu deuten, festhalten. Die vorgenommene Abänderung bedeutet dagegen eine Rückkehr zu den Grundanschauungen von Kossel. Das chemische Tatsachenmaterial wird nunmehr, soweit es Verbindungen I. Ordnung angeht, vollständig erfaßt und kann andererseits mit Hilfe weniger, ganz einfacher Sätze dargestellt werden*.

Die erste Folge, die sich daraus ergibt, ist, daß wir jetzt den Begriff des Zentralatoms (in demselben Sinne wie bei den echten Komplexen) auch für Verbindungen I. Ordnung einführen können. Das Atom, das bei unpolarer Bindung positiv fungiert und dessen Elektronen die Bindung vermitteln, ist das Zentralatom. Das hat nicht nur eine terminologische Bedeutung; wir werden vielmehr zeigen, daß tatsächlich vom Zentralatom und seiner Elektronenkonfiguration Bau und Art der Moleküle im wesentlichen abhängen.

Es liegt nunmehr nahe, den Vorgang der Molekülbildung mit dem der Anregung der freien Atome in Parallele zu setzen. Die Loslösung des Valenzelektrons etwa eines Alkalimetalls beim Zusammentreffen mit

---

* Vgl. (I), Abschnitt 20 bis 24.

einem Halogen kann in der Tat mit Kossel als eine Art von Ionisierungsvorgang des Metalls aufgefaßt werden: das Valenzelektron wird aus dem Atomverband des Metallatoms herausgelöst. Dieselbe Vorstellung kann nun auch der Bildung unpolarer Moleküle zugrunde gelegt werden. Nach dem Zusammentreffen der Atome bewegt sich das Bindungselektron des positiven Partners naturgemäß auf einer anderen Bahn als im isolierten Atom. Für die folgenden Betrachtungen kann es dahingestellt bleiben und muß wohl auf Grund unserer heutigen Kenntnisse der Quantenübergänge vorläufig auch dahingestellt bleiben, ob es sich dabei um einen regulären Quantensprung handelt, der zu neuen Quantenzahlen für die Bahn des Elektrons führt, oder um eine Verzerrung der Bahn, die auf eine Art von Starkeffekt zurückzuführen und demgemäß eine stetige Funktion des Abstandes der Kerne ist*. Dagegen scheint uns die Annahme gesichert zu sein, daß das Valenzelektron im unpolaren Molekül sich auf einer neuen Bahn befindet, die sich von seiner Normalbahn in energetischer Hinsicht unterscheidet.

Die Energie, die zur chemischen Bindung notwendig ist, wird vom negativen Partner geliefert. Je nachdem, ob mehr oder weniger Energie zur Beanspruchung oder (im Extremfall) zur Ablösung des Valenzelektrons aufgebracht werden muß, ist das positive Atom weniger oder mehr fähig, polare Bindungen einzugehen; je nachdem, ob die Elektronenaffinität des negativen groß oder klein ist, wird es seinerseits die Bindungselektronen bald ganz ablösen, bald nur beanspruchen können. Werden von einem und demselben Zentralatom mehrere Elektronen abgelöst, so steigt die aufzuwendende Arbeit sehr stark an. Denn im Vergleich zur Ablösung des ersten Elektrons ist die des zweiten schon erheblich schwerer, weil es sich nicht mehr im Felde eines neutralen Atoms, sondern eines ungleichnamig geladenen Ions befindet usf. So wird es in jeder Periode, wenn wir vom Alkali zum Halogen die positiven Wertigkeiten durchgehen, eine Grenze geben, von der ab polare Bindung überhaupt nicht mehr erreichbar ist. Die Grenze selbst muß von der Arbeit abhängen, die das Atom mit der größten Elektronenaffinität gerade noch zu leisten imstande ist. Andererseits ist denkbar, daß am Anfang der Periode die Ablösungsenergie so gering ist, daß bereits das Atom mit der kleinsten Elektronenaffinität eine wirkliche Ablösung bewirkt (Alkali-

* In diesem Sinne will auch Fajans die „Deformation der Elektronenhülle" aufgefaßt wissen. Naturw. **11**, 165, 1923; die Zusammenstellung dieser Arbeiten findet sich bei K. Fajans, H. Kohner und W. Geffken, ZS. f. Elektrochem. **34**, 1, 1928.

atome, aber nicht Cu, Ag, Au). Dann wird für das betreffende metallische Atom lediglich polare Bindung möglich sein.

Je nach dem Verhältnis der geforderten und geleisteten Arbeit für ein Bindungselektron entsteht ein polares oder unpolares Molekül, und auch die Einreihung in die verschiedenen Klassen der unpolaren Verbindungen wird in erster Linie hiervon abhängen, selbst dann, wenn etwa die Dipolkräfte eines Lösungsmittels oder die Gitterkräfte eines Kristalls die Art der Bindung im Gas als zusätzliche Energien für besondere Bedingungen nachträglich zu ändern vermögen. So kann keine Systematik der Verbindungen gleichsam a priori vorgeschlagen werden, sondern nur aus der Diskussion quantitativer Beziehungen erwachsen (Teil B). Wir werden annehmen dürfen und später auch zeigen können, daß die für die chemische Beanspruchung notwendige Energie mit der Ionisierungsspannung der positiven Atome parallel läuft.

In dieser Hinsicht schien nun das Problem der Atom- bzw. Molekularrefraktionen besonders interessant. Für organische Moleküle ist seit langem bekannt, daß die nach der Lorentz-Lorenzschen Formel ausgedrückten Molekularrefraktionen sich additiv aus Atomrefraktionen zusammensetzen. Von den anorganischen sind die polaren von Fajans und Joos* ausführlich untersucht worden. Für unpolare anorganische Moleküle schien die Auffindung von Refraktionsäquivalenten der Atome, die additiv in die Molekularrefraktion eingehen, bisher nicht möglich. Die Additivität der Atomrefraktionen sagt aus, daß es z. B. in organischen Molekülen einen bestimmten Wert der Polarisierbarkeit gibt, der für das C-Atom in CCl_4, CJ_4, CH_4 usw. immer der gleiche ist. Unter Bezugnahme auf bekannte Ergebnisse für organische Moleküle, die, wie sich aus Teil B ergeben wird, auch für unpolare anorganische Verbindungen gelten, können wir also sagen, daß es bei allen Atomen eine bestimmte „Polarisierbarkeit" gibt, die sie in den Molekülen I. Ordnung mit sich führen. Sie ändert sich nur dann, dann aber wieder gleichmäßig, wenn Mehrfachbindungen an die Stelle von Einfachbindungen treten. Die Bildungswärme bzw. die Dissoziationsenergie ist der Energieunterschied zwischen dem Energieinhalt des Moleküls und dem seiner Komponenten vor (bzw. nach Aufhebung) der Bindung, und stellt daher den Überschuß der Elektronenaffinität des negativen Teils über den zur Beanspruchung des positiven Teils notwendigen Energiebetrag dar. Dagegen kann man auch die Energie betrachten, die angewandt werden

* K. Fajans und G. Joos, ZS. f. Phys. **23**, 1, 1924.

müßte, wenn man die beiden Partner auseinanderreißen, dabei aber den Polarisationszustand, den sie im Molekülverbande haben, aufrechterhalten wollte. Bei heteropolaren Verbindungen ist dieser Fall in der Hydrolyse angenähert realisierbar. Während zur Dissoziation des Moleküls in seine isolierten, unangeregten Atome dem System die als Bildungswärme frei gewordene Energiemenge wieder zugeführt werden muß, werden die Teile eines polaren Moleküls in einem Lösungsmittel merklicher Dielektrizitätskonstante als Ionen voneinander getrennt, und zwar, wie wir heute wissen, mit einer Ausbeute von annähernd 100 %. So ist der Unterschied der beiden Energiegrößen in diesem Extremfall deutlich sichtbar. Ein Maß für diese Energie, die sozusagen die Haftfestigkeit oder Bindungsfestigkeit der Atome in dem Polarisationszustande, in dem sie im Molekül wirklich vorkommen, genannt werden könnte, ist der (reziproke) Wert der Refraktionsäquivalente, die gewissermaßen ausdrücken, ob die Valenzelektronen, die im unpolaren Molekül die Bindung der Atome aneinander vermitteln, der Einwirkung eines elektrischen Feldes mehr oder minder leicht Folge leisten. Wir wollen uns in dieser ersten Notiz hiermit als einer Arbeitshypothese begnügen, die eine sinngemäße Erweiterung des von Fajans eingeführten Begriffs der Deformation der Elektronenhülle darstellt.

Man sieht, daß dieser Standpunkt eine gleichmäßige und einheitliche Behandlung der verschiedenen Arten der Bindung und Molekülbildung ermöglicht. Dem gegenüber könnte eingewandt werden, daß wir im Grunde nur über die Verhältnisse in den Ionen wirklich exakt informiert sind. Daß diese Einschränkung nicht berechtigt ist, zeigt folgendes Beispiel: Wir haben bereits die Tatsache erwähnt, daß der Paramagnetismus der Ionen ein Ausdruck des Gesamtimpulsmoments des Ions ist. Demzufolge sind alle Ionen mit abgeschlossener Restkonfiguration diamagnetisch, da sich in jeder abgeschlossenen Elektronenkonfiguration die einzelnen Bahnimpulse der Elektronen gegenseitig aufheben, alle Ionen mit nichtabgeschlossener Restkonfiguration sind entsprechend paramagnetisch*. Darf ein solcher Satz auch auf unpolare Moleküle übertragen werden, bei denen die Analyse der Terme und Konfigurationen noch kaum exakte Aussagen gestattet? Hierüber kann nur die Erfahrung entscheiden. Es zeigt sich, daß Zentralatome, die an sich eine unpaare Elektronenzahl haben, dann, wenn ihre Restkonfiguration infolge der Beanspruchung von Valenzelektronen ab-

* R. Ladenburg, ZS. f. phys. Chem. **126**, 133, 1927.

geschlossen wird, auch in unpolarer Bindung diamagnetische Moleküle liefern, also genau, als ob die beanspruchten Elektronen wirklich abgelöst wären. Hierfür gibt es eine große Zahl von Belegen*. Dagegen sind unpolare Moleküle mit nichtabgeschlossener Restkonfiguration naturgemäß selten. Ein Paradigma ist ClO_2, und aus diesem Grunde ist sein magnetisches Verhalten nachgeprüft worden. ClO_2 ist in der Tat paramagnetisch**. In ClO_2 sind vier von den sieben Außenelektronen des Cl nicht abgelöst, sondern, im Sinne der unpolaren Bindung, beansprucht, während drei zurückbleiben. Man sieht am Beispiel des Magnetismus***, daß sich auch auf unpolare Moleküle die gleichen Grundsätze anwenden lassen, die sich für Ionenmoleküle bewährten, und dadurch wird die einheitliche Behandlung des Problems der Molekülbildung möglich.

B. Moleküle mit abgeschlossener Restkonfiguration des Zentralatoms.

Zur Abgrenzung der Gebiete der unpolaren Bindung von Molekülen mit abgeschlossener Restkonfiguration des Zentralatoms benutzen wir das elektrische Leitvermögen von Halogenverbindungen in der Schmelze, worüber die Ergebnisse der zahlreichen Untersuchungen von W. Biltz und seinen Mitarbeitern vorliegen****.

Die allgemeinen Gesichtspunkte zur Beurteilung der Ergebnisse der Untersuchungen über das Leitvermögen von Salzschmelzen lassen sich leicht an zwei Extremfällen deutlich machen. Bilden positive und negative Atome ein ideal unpolares Molekül, so wird das Leitvermögen gering sein, da wenige, im Grenzfall gar keine Ionen vorhanden sind. Solche Verbindungen nennt Biltz daher Molekülschmelzer, da in der Schmelze lediglich oder doch in weitaus größerer Konzentration die unaufgespaltenen Moleküle vorhanden sind. Gleichzeitig haben diese Verbindungen einen niedrigen Schmelzpunkt, denn die innerhalb des Moleküls wirksamen Bindungskräfte sind innerhalb des einzelnen Moleküls abgesättigt und dienen nicht gleichzeitig zur Kopplung der Moleküle im Kristallgitter. Im Gegensatz dazu haben die „Ionenschmelzer" hohe Leitfähigkeit, da sie in der Schmelze, bzw. im Gitter, in Ionen aufgespalten sind. Der Extremfall der ideal polaren Bindung gehört also

---

* Vgl. E. C. Stoner, Magnetism and Atomic Structure (London 1925).

** H. G. Taylor und G. N. Lewis, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 456, 1925.

*** Vgl. (I), Abschnitt 20 und 21.

**** W. Biltz und W. Klemm, ZS. f. anorg. Chem. **152**, 267, 1926 und die dort angegebene Literatur, besonders auch W. Biltz, ebenda **133**, 312, 1924.

zu ihnen. Dabei liegt ihr Schmelzpunkt hoch, denn die innermolekularen Kräfte dienen gleichzeitig auch als zwischenmolekulare Kräfte zur Bindung der Ionen im Gitter*.

So können wir aus Messungen über die Leitfähigkeit der Schmelzen auch Aussagen über die Festigkeit der Bindung im isolierten Molekül entnehmen. Selbstverständlich spielen beim Leitvermögen auch andere Faktoren, wie Ionenradius bzw. Beweglichkeit der Ionen, eine bedeutende Rolle, so daß wir keine exakten Aussagen über die innermolekulare Bindungsfestigkeit erlangen können, aber der Vergleich der Werte gibt doch ein so besonders klares und deutliches Bild, daß uns hierdurch das Verständnis der Werte der Molekular- bzw. Atomrefraktionen wesentlich erleichtert wird.

Zum Zwecke einer deutlichen Übersicht haben wir die Ergebnisse von Biltz' Messungen in anderer Weise geordnet. Für uns waren die Ergebnisse der Analyse der Atomspektren maßgebend, und wir haben das Material so zusammengestellt, daß nur wirklich vergleichbare Moleküle verglichen werden. Dadurch kommen wir zu einem etwas abweichenden Befund. In der Tabelle 1 sind die Chloride aller normalen Elemente zusammengefaßt, d. h. fortgelassen sind alle Übergangselemente, die eine Zwischenschale aufbauen. Als gute Leiter definieren wir mit Biltz alle Chloride, für die $\varkappa > 0{,}1$ ist, als schlechte Leiter alle mit $\varkappa < 10^{-5}$, mittlere Leiter sind demnach die, für die $0{,}1 > \varkappa > 10^{-5}$ ist. Es fällt sofort auf, daß fast nur entweder gute oder schlechte Leiter vorhanden sind, $BeCl_2$ gehört als einzige Verbindung in die Klasse der mittleren Leiter. Wir entnehmen daraus, daß fast jedes Chlorid ausgesprochen in die Klasse der polaren oder unpolaren Bindungen gehört, etwaige Übergänge sind selten vorhanden.

In der Tabelle 1 sind die guten Leiter durch Unterstreichung hervorgehoben. Trennt man die guten von den schlechten Leitern, so erhält man zunächst den „Treppenzug", den Biltz gefunden hat. Aber in unserer Zusammenstellung setzt er sich in der 4. Periode nicht fort. (Über $ZrCl_4$ bzw. $HfCl_4$ ist nichts bekannt, und $ThCl_4$ ebenso wie UCl_4 rechnen wir zur Klasse der Übergangselemente.) Das Auftreten dieses Treppenzuges zeigt deutlich, daß der Charakter eines Moleküls sich dem polaren um so mehr annähert, je mehr wir von unten nach oben, vom Halogen zum Alkalimetall vorschreiten, ein Ergebnis, das zu erwarten war. Ferner aber auch, daß der polare Charakter in der Richtung von

* W. Kossel, ZS. f. Phys. **1**, 397, 1920.

Tabelle 1. Leitfähigkeit und Schmelzpunkt der Chloride.

Li Cl 613° 5,85	Na Cl 800° 3,54	K Cl 768° 2,12	Rb Cl 714° 1,46	Cs Cl 645° 1,11
Be Cl_2 416° $3{,}19 \cdot 10^{-3}$ (bei 451°)	Mg Cl_2 712° 1,02	Ca Cl_2 774° 1,93	Sr Cl_2 873° 1,90	Ba Cl_2 960° 1,95
B Cl_3 — 107° Nichtleiter	Al Cl_3 194° $0{,}56 \cdot 10^{-6}$ bei 200°	Ga Cl_3 75,5° guter Leiter	In Cl_3 5,86° 0,42	Tl Cl_3 (nicht unzersetzt schmelzbar)
C Cl_4 — 22° Nichtleiter	Si Cl_4 — 69° Nichtleiter	Ge Cl_4 — 49,5° Nichtleiter	Sn Cl_4 — 33° Nichtleiter	Pb Cl_4 — 15° $8 \cdot 10^{-7}$ (bei 0°)
N	P Cl_5 148° Nichtleiter	As Cl_5	Sb Cl_5 + 3° Nichtleiter	Bi Cl_5
O	S	Se	Te	Po
F	Cl	Br	J Cl 27°	

links nach rechts zunimmt. Zwar sinkt die Leitfähigkeit von Li Cl bis Cs Cl, aber hierfür ist ohne Zweifel das Anwachsen des Ionenradius verantwortlich zu machen. Denn gerade der Charakter der Trennungslinie als Treppenzug zeigt auffällig und deutlich, daß der polare Charakter mit wachsender Hauptquantenzahl des Zentralatoms von links nach rechts wächst. Auch dieses Ergebnis war vorauszusehen, denn in die gleiche Richtung fällt die Ionisierungsspannung* der Elemente. Wir können das Ergebnis der Tabelle 1 von unserem Standpunkt aus geradezu so aussprechen: Die vom Cl gelieferte Elektronenaffinität reicht aus, um in der Reihe der Alkalien die Beanspruchung des Valenzelektrons stets in eine völlige Loslösung zu verwandeln. In der Reihe der Erdalkalien steht Be gerade im Grenzgebiet. Bei den Erdmetallen reicht die dreifache Elektronenaffinität bei B und Al nicht zur völligen Ablösung aus, erst

* Vgl. die in (I) angegebene Literatur.

Tabelle 2.

Leitfähigkeit und Schmelzpunkt der Übergangselemente.

Anzahl der Außenelektronen				
3	$ScCl_3$ 950° 0,50	YCl_3 700° 0,37	$LaCl_3$ 860° 1,12	
4	Ti $TiCl_4$ —22° Nichtleiter	Zr $ZrCl_4$ nicht schmelzbar	Hf	Th $ThCl_4$ ~ 810° 0,61 (bei 814°)
5	V VCl_4 Nichtleiter	Nb $NbCl_5$ 194° $2{,}2 \cdot 10^{-7}$ (bei 220°)	Ta $TaCl_5$ 211° $3 \cdot 10^{-7}$ (bei 230°)	
6	Cr $CrCl_2$ guter Leiter	Mo $MoCl_5$ 194° $1{,}8 \cdot 10^{-6}$ (bei 216°)	W WCl_5 248° $6{,}6 \cdot 10^{-7}$ (bei 250°) WCl_6 275° $2 \cdot 10^{-6}$ (bei 280°)	U UCl_4 567° 0,34 (bei 570°)
7	Mn $MnCl_2$ guter Leiter	Ma	Re	
8	Fe $FeCl_2$ guter Leiter	Ru	Os $OsCl_4$ Nichtleiter	
9	Co $CoCl_2$ guter Leiter	Rh	Ir	
10	Ni $NiCl_2$ guter Leiter	Pd $PdCl_2$ guter Leiter	Pt	
11 = 10 + 1	CuCl 422° 3,25	AgCl 455° 3,77	AuCl 288° nicht unzersetzt schmelzbar	
12 = 10 + 2	$ZnCl_2$ 318° $8 \cdot 10^{-4}$	$CdCl_2$ 564° 1,88	$HgCl_2$ 277° $0{,}8 \cdot 10^{-4}$	

Einbau von 10 Elektronen der Zwischenschale, Auffüllung der Achtzehnerschale

bei sinkender Ionisierungsspannung werden Ionenschmelzer erzeugt. Mehr als drei Valenzelektronen vermag auch die mehrfache Elektronenaffinität des Cl nicht abzulösen.

Das gleiche Bild zeigt uns die Tabelle 2 der Übergangselemente. Wir betrachten auch hier zunächst diejenigen Atome, bei denen ein Abbau bis zur vollen, abgeschlossenen Untergruppe erfolgt, die also den normalen Elementen am nächsten kommen. Die einwertigen Cu und Ag (über Au ist nichts Definitives bekannt) liefern Ionenschmelzer, von den zweiwertigen Cd, während $ZnCl_2$ und $HgCl_2$ mittlere Leiter sind. Die dreiwertigen Sc, Y und La sind noch sämtlich in Ionen zerfallen, und in der letzten Periode, also aus der Reihe der Atome mit dem kompliziertesten Aufbau, tritt zum erstenmal auch das Th als vierwertiges hinzu. Die Arbeit zur Ablösung von vier Elektronen muß bei ihm relativ gering sein, da es einmal ganz am Ende des periodischen Systems steht und seine Valenzelektronen in den Schalen mit $n = 6$ bzw. 7 stehen, und ferner, da zwei bis drei vermutlich in der Zwischenschale gebunden sind. Bei Betrachtung der Molekularrefraktionen werden wir sehen, daß hierdurch die Ablösungsarbeit relativ verringert wird. Das gleiche gilt in verstärktem Maße für UCl_4, bei dem nicht einmal ein Abbau des U zur abgeschlossenen Edelgaskonfiguration erfolgt.

Die Übergangselemente haben meist zwei Elektronen in der Untergruppe n_1 der Außenschale und die anderen Valenzelektronen in der Untergruppe $(n-1)_3$. Die beiden ersteren sind wohl durchweg ablösbar, so bei Ni, Co, Fe.

Besonders interessant sind $ZnCl_2$ und $HgCl_2$ als mittlere Leiter. Infolge einer Anomalie im Aufbau des Pd* nimmt bei diesen und den folgenden Elementen die Ionisierungsspannung einen anomalen Verlauf, wie folgende Übersicht zeigt:

Ionisierungsspannung in Volt.

Cu 7,69	Ag 7,54	Au 9,25
Zn 9,35	Cd 8,95	Hg 10,39
Zn^+ 17,89	Cd^+ 16,84	Hg^+ $\sim$ 19
$Zn + Zn^+$ 27,24	$Cd + Cd^+$ 25,79	$Hg + Hg^+$ $\sim$ 30

* Wegen Einzelheiten der Elektronenkonfiguration vgl. (I).

Die Arbeit, die zur Ablösung zweier Elektronen benötigt wird, erreicht also in der Reihe Zn, Cd, Hg gleichfalls gerade bei Cd ein Minimum, was im Zusammenhang der Tabelle 2 deutlich für unsere Auffassung der Molekülbildung spricht. Berechnen wir den Anteil der Ionisierungsarbeit aller Valenzelektronen pro 1 Cl-Atom, also z. B. $\frac{Zn + Zn^+}{2}$, so erhalten wir folgende Übersicht* (in Volt):

Cu^+	Zn^{2+}	Be^{2+}	C^{4+}
7,69	13,62	$\sim$ 12	$\sim$ 30—40
Ag^+	Cd^{2+}	Mg^{2+}	
7,54	12,89	11,29	
Au^+	Hg^{2+}	Al^{3+}	
9,25	$\sim$ 15	15,81	

Da Franck und seine Mitarbeiter** gezeigt haben, daß AgCl, das hier als Ionenschmelzer auftritt, im Gaszustand unpolar gebunden ist, so zeigt das, wie sehr die in der Schmelze wirkenden verschiedenen Faktoren, z. B. Wärmebewegung und Dipolkräfte, die Übersicht undeutlich machen. Wenn wir das berücksichtigen, ist die Übereinstimmung überraschend gut. Wir können geradezu sagen: Bis zu einer bestimmten Grenze der Ionisierungsspannung des Zentralatoms, die je nach den Bedingungen in der Gegend von 12 bis 13 Volt (pro 1 Cl-Atom) liegt, werden Ionenschmelzer, bei höherer Ionisierungsspannung Molekülschmelzer gebildet, wie es unsere Annahme, daß die Ionisierungsspannung des Zentralatoms der wesentliche Faktor der Molekülbildung ist, verlangt. Selbst feine Züge spiegeln sich wider, so die Übereinstimmung mit dem Minimum der Ionisierungsspannung für Cd. Es sei hinzugefügt, daß auch die ungesättigten Verbindungen wieder das gleiche Bild zeigen.

Wir haben es oben bereits abgelehnt, aus dem Verlauf des Leitungsvermögens innerhalb einer Reihe von Ionenschmelzern mit wechselndem, aber homologem Kation weitergehende Schlüsse zu ziehen. Denn wenn einmal eine Aufspaltung in Ionen stattgefunden hat, so muß das Leitvermögen gleich stark geladener Ionen geläufigerweise eine Funktion anderer Faktoren, wie der Ionenbeweglichkeit, sein. D. h. es wird, wenn man entweder das Kation oder das Anion variiert, vornehmlich mit steigendem Radius des variierten Teiles sinken. Ein Ausdruck hierfür ist die erste Horizontalreihe der Tabelle 1, in der das Kation variiert

* Vgl. (I) und die dort benutzte Literatur.

** Siehe unten.

wird und die Leitfähigkeit von Li zu Cs sinkt. Das gleiche zeigt eine andere Übersicht von Biltz, die das (Äquivalent-)leitvermögen bei verändertem Anion darstellt und der wir folgende typische Reihe entnehmen:

KF	KCl	KBr	KJ
61,8	103	90	88,8

Machen wir mit Biltz die aus mannigfachen chemischen Tatsachen sehr berechtigte Annahme, daß die Ionen des F, das den kleinsten Ionenradius besitzt, polymerisiert sind, so finden wir tatsächlich ein Absinken des Leitvermögens vom Cl'- über Br'- und J'- zum F_2''-Ion. Wir ersehen daraus, daß wir für weitergehende Schlüsse für unser Problem, die Bindungsfestigkeit im isolierten Molekül, aus den Variationen des Leitvermögens der Ionenschmelzer keine Unterlagen entnehmen können.

Anders ist es jedoch mit einem Vergleich innerhalb der Klasse der Molekülschmelzer selbst. Solange das Molekül nicht aufgespalten ist, muß die Festigkeit der Bindung seiner Atome aneinander der bestimmende Faktor sein. Leider besitzen wir noch wenig Material, aber die wichtigste Tatsache läßt sich beispielsweise aus dem Vergleich des Äquivalentleitvermögens der Hg-Halogenide ablesen:

$HgCl_2$	$HgBr_2$	HgJ_2
0,0025	0,051	0,52

Der Gegensatz zu den Ionenschmelzern äußert sich darin, daß hier der Unterschied des Leitvermögens beim Übergang von dem einen zum anderen Molekül stets mindestens eine Größenordnung ausmacht, während er bei den K-Halogeniden nur wenige Prozent betrug. Ist infolge des Überwiegens der Elektronenaffinität über die Ablösungsarbeit des Zentralatoms die völlige Ablösung des Valenzelektrons einmal erfolgt, so spielt ihre in der Reihe der Anionen wechselnde Größe keine Rolle mehr. Reicht sie überhaupt zur Herstellung der polaren Bindung aus, so kann sich diese Differenz nur im Augenblick der Bildung der Molekel bemerkbar machen, etwa darin, daß bei stärkerem Überwiegen der Elektronenaffinität ein größerer überschüssiger Anteil der in ihr zur Verfügung stehenden Energie in die frei werdende Bildungswärme des Salzes mit eingeht bzw. bei der Wiederherstellung des ursprünglichen Zustandes in der Dissoziationsenergie wieder mit zurückgeliefert werden muß. Anders bei der unpolaren Bindung. Die Tatsache, daß das Leitvermögen vom Cl zum J ansteigt, deutet darauf hin, daß die Haftfestig-

keit, oder, bei gleichem Metallatom, daß die Elektronenaffinität der Halogene in der gleichen Reihenfolge sinkt. In den Reihen homologer Elemente haben also die mit komplizierterem Aufbau, mit größerer Hauptquantenzahl der Außenschale, nicht nur eine geringere Ionisierungsspannung, sondern auch die Elektronenaffinität der vor den Edelgasen stehenden Atome nimmt in unpolarer Bindung entsprechend ab, ähnlich, wie es für polare Moleküle der Fall ist.

Wir wenden uns nun den Refraktionsäquivalenten zu. Während die Zerlegung der Molekularrefraktionen in Atomrefraktionen in der organischen Chemie systematisch untersucht und so zu einem wesentlichen Hilfsmittel zur Konstitutionsermittlung ausgebaut wurde, ist unseres Wissens für die atomphysikalische Betrachtung unpolarer anorganischer Moleküle noch kein systematischer Versuch in dieser Richtung unternommen. Auch in der organischen Chemie ist ja seit langem klargestellt, daß die Molekularrefraktionen sich nur annähernd additiv verhalten und daß sich konstitutive Einflüsse stark bemerkbar machen. Erinnert sei nur, daß man den verschiedensten Elementen, wie O und N, je nach der Art der Bindung verschiedene Atomrefraktionen zuweisen muß, erinnert sei ferner an die Inkremente für die doppelte und dreifache Bindung des C und manches andere. So kann man im Grunde nicht von Atomrefraktionen sprechen, sondern müßte für jede Bindung eines Atoms an jedes mögliche zweite je eine besondere Bindungsrefraktion ermitteln und dann diese untereinander vergleichen. Wenn es trotzdem gelingt, auch nur annähernd konstante Atomrefraktionen zu errechnen, so nur deshalb, weil in den organischen Molekülen immer nur dieselben wenigen Atome wiederkehren. Das ändert sich sofort, wenn wir anorganische Moleküle betrachten wollen, und hier liegt der Grund, weshalb von diesem Hilfsmittel bisher kaum Gebrauch gemacht wurde. Brühl selbst hat schon frühzeitig erkannt*, daß selbst die angenäherte Additivität bei anorganischen Molekülen anscheinend nicht erfüllt ist, allerdings zu einer Zeit, in der man zwischen den verschiedenen Bindungsarten und Wertigkeiten nicht in dem uns heute geläufigen Sinne unterschied. Dagegen ist es Fajans, in Gemeinschaft mit Joos und verschiedenen anderen Mitarbeitern** gelungen, aus der Molekularrefraktion polarer Moleküle weitgehende Schlüsse zu ziehen. Das steht deshalb zu dem Obigen

* I. W. Brühl, ZS. f. phys. Chem. **7**, 1, 1891.

** Vgl. K. Fajans, ZS. f. Kristallogr. **61**, 18, 1925 und die dort angegebene Literatur, auch über die theoretische Auswertung durch M. Born und seine Mitarbeiter.

in keinem Widerspruch, weil bei Ionenverbindungen von Bindungsrefraktionen keine Rede mehr sein kann. Sobald das Valenzelektron des Kations dem Verbande des Anions einverleibt ist, muß der deformierende Einfluß des Kations von ganz anderer, mehr sekundärer Art sein, als wenn das Valenzelektron zum System beider Atome gehört. Unter den konstitutiven Eigenschaften nimmt andererseits die wachsende Polarität der Moleküle einen besonderen Platz ein, die in diesem Grenzfall gleichfalls keine Unterschiede mehr erzwingt.

So können wir von vornherein die Grenzen der Methode erkennen. Eine Zerlegung der Molekularrefraktionen unpolarer anorganischer Moleküle kann nur zu Atomrefraktionswerten führen, die lediglich annähernde Gültigkeit beanspruchen können. Andererseits ist aber das Hilfsmittel der Refraktionen im Gegensatz zu dem der Bildungswärme oder Dissoziationsenergie deshalb als Maß der oben definierten Haftfestigkeit von besonderer Bedeutung, weil die daraus abgeleiteten Schlüsse sich nicht auf die kritischen Zeitpunkte der Bildung oder des Zerfalls der Moleküle beziehen, sondern auf das isolierte und ungestörte Molekül selbst. Allerdings wird uns unsere Aufgabe dadurch erschwert, daß wir von vielen älteren Messungen ihrer Unsicherheit halber kaum Gebrauch machen können, sondern wir müssen an den Versuch einer Zerlegung nicht nur mit obiger Reserve, sondern auch mit dem Vorbehalt einer nach Beibringung weiterer Werte vorzunehmenden, systematischen Ergänzung herantreten*.

Aus den von der organischen Chemie ermittelten Werten der Refraktionsäquivalente behalten wir zunächst den des C-Atoms bei, und zwar den einfachen Wert (2,418), den es in Verbindungen wie CCl_4 besitzt, die den anorganischen am nächsten kommen. Schon für das O-Atom weist aber die organische Chemie verschiedene Werte auf, und zwar

1. für Äthersauerstoff 1,643
2. „ Carbonylsauerstoff 2,211
3. „ Hydroxylsauerstoff 1,525

Uns scheint die Bindung C–O–C den Verhältnissen in anorganischen Molekülen näher zu kommen als die Doppelbindung C=O. Auf sie

* Im folgenden beziehen sich alle Werte auf die D-Linien des Na ($^1S - {}^2P$) und sind nach der Lorentz-Lorenzschen Formel berechnet. Sie werden teils nach früheren Arbeiten (vgl. I. W. Brühl, l. c. und Fajans und Joos, l. c.) entnommen, teils nach den Werten der Tabellen von Landolt-Börnstein bzw. der bei den zitierten Autoren angegebenen Literatur neu berechnet. Literaturang. vgl. F. Eisenlohr, Spektrochemie organischer Verbindungen. Stuttgart 1912.

kommen wir später zurück, müssen jedoch auch schon vorher gelegentlich Gebrauch von ihr machen. Wir werden also als normalen Wert den des Äthersauerstoffs betrachten.

Wir müssen jedoch für unsere Zwecke noch einen weiteren Wert einführen. Es ist nicht möglich, etwa mit Hilfe des dritten Wertes die Molekularrefraktion des (OH)'-Ions darzustellen. In der –O–H-Bindung füllt das O-Atom die eine seiner beiden Konfigurationslücken durch ein Elektron auf, das gleichzeitig zum Verbande des H-Atoms gehört. Die andere Lücke wird in der C–O–H-Bindung, auf die sich obiger Wert für „Hydroxylsauerstoff" bezieht, durch ein gleichzeitig zum C-Atom gehörendes, nicht aus dessen Verbande losgelöstes, nur beanspruchtes Elektron aufgefüllt. Im (OH)'-Ion ist dieses zweite Elektron frei, polar gebunden und überzählig. So muß dem O in beiden Fällen, in denen sein Elektronensystem völlig verschieden ist, auch ein verschiedener Refraktionswert zukommen. Ziehen wir jedoch von der Molekularrefraktion der (OH)'-Gruppe den Wert ab, der als Atomrefraktion dem unpolar gebundenen H-Atom zukommt, so erhalten wir auf einfache Weise einen Wert des halb polar, halb unpolar gebundenen O, der später tatsächlich additiv in die Molekularrefraktion anderer zusammengesetzter Ionen wie CO_3'' usw. eingeht.

Vorher müssen wir uns jedoch entscheiden, welchen Refraktionswert wir als den des H-Atoms ansehen wollen. Der Wert für den Hydroxylsauerstoff ist in dieser Beziehung interessant. Da wir eine Verkleinerung des Wertes der Atomrefraktion als Verfestigung der Bindung deuten müssen, so könnte dieser Befund besagen, daß die Bindung C–O–C labiler als die C–O–H-Bindung ist. Die verfestigende Wirkung des H ist bekannt*.

Wenn jedoch die organische Chemie gerade den Wert des O ändert und den des H konstant läßt, so liegt darin eine willkürliche Festsetzung. Mit genau dem gleichen Recht kann man auch umgekehrt vorgehen. Vermindern wir den normalen Wert des H um die gleiche Differenz $1{,}643 - 1{,}525 = 0{,}118$, so muß das in der Berechnung des Wertes für die C–O–H-Bindung natürlich zum gleichen Resultat führen. Nun werden wir uns später auf den Standpunkt stellen, daß in den organischen Molekülen, also z. B. im CH_4, das H-Atom der negativere Partner in unpolarer Bindung ist. Nach dieser Auffassung ist aber der gebräuchliche Wert des H (1,100), der aus den Kohlenwasserstoffen stammt, als der des negativen H in unpolarer Bindung anzusehen. Es scheint also, da

* Vgl. H. G. Grimm, l. c.

gerade in der C–O–H-Bindung im Gegensatz zu so vielen anderen Fällen H der positivere Teil ist, plausibel, die Differenz 1,100 — 0,118 = 0,982 zu bilden und diesen Wert als den des positiven Wasserstoffs in unpolarer Bindung anzusehen. Wenn das richtig ist, so müßte nach unseren Überlegungen die Summe der Atomrefraktionen des H^- und H^+, beide für unpolare Bindung, der Molekularrefraktion der gleichfalls unpolaren H_2-Molekel entsprechen. Es ergibt sich tatsächlich

$$H^+ + H^- = 0{,}982 + 1{,}100 = 2{,}082$$

als berechneter Wert für H_2, der beobachtete Wert ist 2,08. Wir ersehen daraus: 1. welche Werte dem H in unpolarer Bindung je nach seiner positiven oder negativen Funktion zukommen; 2. daß die additive Zusammensetzung der Atomrefraktionen für unpolare anorganische Moleküle durchaus möglich ist, und 3. daß H in den Kohlenwasserstoffen in der Tat der negativere Partner ist.

Es bleibt jedoch noch ein anderer Weg offen, der bisher stets begangen wurde, indem man ohne Rücksicht auf die Bindungsart als Refraktionswert für H den von $\frac{1}{2}H_2$ ansetzt, = 1,04. Nun liegen die Dinge grundsätzlich für andere Atome, vornehmlich die Halogene, genau ebenso. Auch im Cl_2 wird ein Atom der etwas positivere, das andere der etwas negativere Partner sein. Hier können wir jedoch eine ähnliche Zerlegung der Refraktionswerte noch nicht vornehmen bzw. ihre Berechtigung kaum beweisen, da wir den Wert für das positiv einwertige Halogen nicht verifizieren können. So werden wir hier diesen zweiten Weg einschlagen müssen und werden um der Einheitlichkeit willen in dieser Arbeit zunächst auch noch mit 1,04 als Refraktionswert sowohl für positiven wie negativen Wasserstoff rechnen. Der Fehler, der dabei gemacht wird, kann in allen Fällen nicht groß sein. So ist z. B. der Wert für O_2 = 4,05, der für O = $\frac{1}{2}O_2$ (Doppelbindung O=O), also 2,025 und dieser kommt dem in der (vom C mitbestimmten) Doppelbindung C=O wieder sehr nahe, woraus wir die Berechtigung und die Grenzen auch dieses Verfahrens abschätzen können.

Nun werden wir zunächst den Wert für O im (OH)-Ion festsetzen. Seine Molekularrefraktion beträgt 5,10, wir werden also für O in dieser Bindungsart 5,10 — 1,04 = 4,06 annehmen. Wir wollen für die polare und unpolare Bindung verschiedene Symbole einführen, unter H' ein polar und positiv gebundenes Wasserstoffatom, unter H^+ ein gleiches, unpolar gebundenes verstehen. Ebenso soll Cl' ein negativ einwertiges polar gebundenes, Cl^- ein unpolar gebundenes Atom bedeuten. Das halb polar, halb unpolar gebundene O-Atom wollen wir O′ nennen. Gleich-

zeitig wollen wir festsetzen, daß wir gegebenenfalls unter den chemischen Symbolen die Refraktionswerte selbst verstehen wollen.

Damit haben wir bisher, als Grundlage unserer Zerlegung, folgende Werte für Atomrefraktionen in unpolarer Bindung festgestellt:

$$C^{4+} = 2{,}418\ (\sim 2{,}42), \quad H^{+} = H^{-} = 1{,}04,$$
$$O^{2-} = 1{,}643\ (\sim 1{,}64), \quad O' = 4{,}06.$$

Hierzu kommt noch als Äquivalent der Wert des S^{2-} aus organischen Bindungen, das Price und Twiss* gemessen haben. Der Mittelwert beträgt 8,31. Diese Werte, besonders die neue Einführung von O', reichen bereits zur Zerlegung der Molekularrefraktion in Atomrefraktionen aus.

Als nächsten Schritt setzen wir in gleicher Weise die Werte für negativen Stickstoff und die Halogene aus den Molekularrefraktionen der Gase unter dem gleichen Vorbehalt fest:

F_2	Cl_2	Br_2	J_2	N_2
2,91	11,64	17,44	32,04	4,42
F^-	Cl^-	Br^-	J^-	N^{3-}
1,45	5,82	8,72	16,02	2,21

Die aus den organischen Molekülen bekannten Werte sind, vermutlich weil hier der negative Charakter der Halogene allein vorherrscht, etwas größer und betragen für Cl: 5,967, Br: 8,865. Nur der Wert für J: 13,90 ist kleiner als der unsere, was später von Wichtigkeit sein wird.

Zur ersten Nachprüfung der Möglichkeit der Methode benutzen wir die Refraktion des HCl, die zu 6,67 am freien, gasförmigen Molekül beobachtet wurde.

$$HCl = H^{+} + Cl^{-} = 1{,}04 + 5{,}82 = 6{,}86.$$

Die Differenz beträgt gegen 3 %, ist also innerhalb der oben skizzierten Grenzen recht klein und nicht größer als für zahlreiche organische Moleküle. Wir können aus der guten Übereinstimmung feststellen, daß die Bindungen H–H, Cl–Cl und H–Cl (als Gas) qualitativ gleich und nur quantitativ etwas verschieden sind, worauf noch einzugehen sein wird.

Wir gehen nun zur Berechnung einiger Refraktionswerte vornehmlich positiver Atome über, die in Tabelle 3 durchgeführt ist**. Dabei wird stets die Hauptvalenzformel zugrunde gelegt, also z. B.:

$$NO_3' = 0{=}\overset{\overset{O}{\|}}{N}{-}O-$$

* Th. S. Price und D. F. Twiss, Journ. Chem. Soc. **101**, 1259, 1912.

** Die Sicherheit der Werte ist sehr verschieden, am wenigsten sicher ist der für $POCl_3$. BCl_3 wurde nach den Versuchen von Biltz als unpolar angesehen.

Tabelle 3. Zerlegung der Molekularrefraktionen.

I	II	III		IV	V
Molekül	Molekularrefraktionen beobachtet	Zerlegung in Atomrefraktionen		III b berechnet	II − IV = Atomrefraktionen von III a
		III a	III b		
NO_3'	11,00	N^{5+}	$+ 2O^{2-} + O'$	8,48	$2,52 = N^{5+}$
SF_6	11,69	S^{6+}	$+ 6F^-$	8,70	$2,99 = S^{6+}$
PH_3	11,77	P^{3-}	$+ 3H^+$	3,12	$9,65 = P^{3-}$
TiO_2	13,00	Ti^{4+}	$+ 2O^{2-}$	3,28	$9,72 = Ti^{4+}$
ClO_4'	13,32	Cl^{7+}	$+ 3O^{2-} + O'$	10,69	$2,63 = Cl^{7+}$
SeF_6	13,36	Se^{6+}	$+ 6F^-$	8,70	$4,66 = Se^{6+}$
TeF_6	14,80	Te^{6+}	$+ 6F^-$	8,70	$6,10 = Te^{6+}$
BCl_3	20,97	B^{3+}	$+ 3Cl^-$	17,46	$3,51 = B^{3+}$
$POCl_3$	26,22	P^{5+}	$+ O^{2-} + 3Cl^-$	19,67	$6,55 = P^{5+}$
CrO_4''	26,79	Cr^{6+}	$+ 2O^{2-} + 2O'$	11,40	$15,39 = Cr^{6+}$
$SiCl_4$	28,15	Si^{4+}	$+ 4Cl^-$	23,28	$4,87 = Si^{4+}$
$SnCl_4$	34,52	Sn^{4+}	$+ 4Cl^-$	23,28	$11,24 = Sn^{4+}$

Zur Nachprüfung berechnen wir jetzt umgekehrt eine Anzahl von Molekularrefraktionen additiv aus den aufgestellten Werten der Atomrefraktionen:

	Berechnet	Beobachtet
$H_2O = 2H^+ + O^{2-}$	3,72	3,76
$NH_3 = N^{3-} + 3H^+$	5,33	5,61
$CO_2 = C^{4+} + 2O^{2-}$	6,84 *	6,68
$CO_3'' = C^{4+} + O^{2-} + 2O'$	12,18	12,27
$SO_4'' = S^{6+} + 2O^{2-} + 2O'$	14,39	14,63
$TiO_3'' = Ti^{4+} + O^{2-} + 2O'$	19,48	19,46
$BBr_3 = B^{3+} + 3Br^-$	29,67	29,95
$SiBr^4 = Si^{4+} + 4Br^-$	39,65	40,85
$CS_2 = C^{4+} + 2S^{2-}$	22,50 **	22,13

Wir dürfen die Übereinstimmung von berechneten und beobachteten Werten als recht gut ansehen. Sie ist sogar erheblich besser, als wir sie von vornherein erwarten durften, und wir sehen hierin ein wichtiges Argument für unsere Grundanschauung. Dazu kommt noch, daß der Fehler ein systematischer zu sein scheint. Scheiden wir nämlich CO_2 und CS_2 mit Doppelbindungen aus, so sind alle berechneten Werte mit Ausnahme von TiO_3'' zu klein. Wir möchten annehmen, daß sich hierin der Fehler äußert, den wir vermutlich bei der einfachen Halbierung der

* Berechnet mit Doppelbindung C=O s. unten.

** Berechnet mit zwei Doppelbindungen s. unten.

Werte der Halogenmoleküle gemacht haben. Auch für N im NH_3 ist der Wert $^1/_2 N_2$ benutzt, der wegen der Mehrfachbindung wohl sicher nur annähernd zutrifft.

Wir stellen zunächst in Tabelle 4 die Refraktionsäquivalente der Halogene zusammen, und zwar in der ersten Zeile die Werte der freien Ionen nach Fajans und Joos* (die Autoren bezeichnen den Wert des F' als unsicher), in der zweiten den für unpolare Bindung.

Tabelle 4. Refraktion negativer Halogene.

	F	Cl	Br	J
Bindung polar	(2,50)	9,00	12,67	19,24
Bindung unpolar . . .	1,45	5,82	8,72	16,02
Δ . . .	(1,05)	3,28	3,95	3,22

Die in Tabelle 4 zusammengestellten Angaben werden unter Berücksichtigung des Gesichtspunktes verständlich, der eingangs als der wahrscheinlich zutreffende als Arbeitshypothese vorangestellt wurde. Das Valenzelektron ist im freien Halogenatom überzählig, da die Zahl der Elektronen die der Kernladungen übertrifft. Im unpolar gebundenen Halogenatom bietet die Kernladung des positiveren Teiles einen gewissen Ausgleich dafür. Daher ist die Deformierbarkeit der Bahnen der Valenzelektronen im ungestörten unpolaren Molekül kleiner als im polaren, und damit die Haftfestigkeit der polarisierten Atome in unpolarer Bindung größer, bei polarer Bindung kleiner. Ferner wird die Bindung lockerer mit wachsender Hauptquantenzahl der Außenschale, wie wir es schon aus den Messungen von Biltz abgelesen hatten. Die Elektronenaffinität des J ist am kleinsten, und das äußert sich im unpolaren Molekül nicht weniger als im polaren. Das überraschendste, wenn auch vielleicht noch nicht völlig zu übersehende Resultat wird aber durch die dritte Zeile von Tabelle 4 wiedergegeben, in der wir die Differenzen der ersten und zweiten bilden. Abgesehen vom unsicheren Werte des Fluors sind die Differenzen fast gleich groß (und man könnte sich vorstellen, daß die Unterschiede der Methode selbst zur Last fallen). Danach müßte man wohl annehmen, daß der Übergang von der Quantenbahn, die das Elektron im unpolaren Molekül im Felde des Halogens beschreibt, zu der, durch die es ganz dem Verband des freien Ions einverleibt wird, für Cl, Br und J fast gleich groß ist, also in erster Linie von der inneren Struktur

* l. c.

der Außenschale und nicht von deren Hauptquantenzahl abhängt. Andererseits äußert sich in der annähernden Gleichheit dieser Differenz, daß auch die Absolutwerte der unpolaren Bindung durch die Reihe homologer Elemente, wie Fig. 1 zeigt, den gleichen Verlauf wie für die Ionen nehmen, die selbst schon früher mit den Ionenradien usw. in Beziehung gesetzt wurden. Es kann also darauf verwiesen werden, daß die neuen Werte sich den früheren anschließen*. Fajans und Joos schätzen den Wert des freien O''-Ions auf ~ 7. Fügen wir diesen den beiden anderen Sauerstoffwerten hinzu, so erhalten wir folgende Reihe:

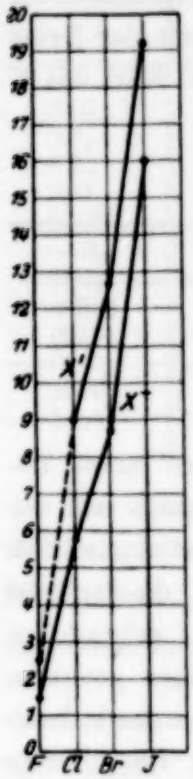


Fig. 1. Atomrefraktion der Halogene in polarer und unpolarer Bindung.

$$O^{2-} = 1{,}64, \quad O' = 4{,}06, \quad O'' \sim 7,$$
$$\Delta = 2{,}42, \quad \Delta \sim 3.$$

Im O'' sind beide Lücken des O-Atoms durch freie, zusätzliche Elektronen aufgefüllt, im O^{2-} beide durch solche, die gleichzeitig noch in Beziehung zu einem positiven Atom stehen. Im O' ist ein freies und ein unpolar gebundenes Elektron vorhanden. Die Verfestigung des letzten freien Elektrons vermindert das Refraktionsäquivalent wieder annähernd gleich stark, wie der Übergang schon vom Cl' zum Cl^-, wo gleichfalls ein Elektron an gleicher Stelle verfestigt wird.

Wir vergleichen ferner in Tabelle 5 die Werte der negativen Atome, die im Falle polarer Bindung die Konfiguration des folgenden Edelgases hätten:

Tabelle 5.

		H^-	He
		1,04	0,50
N^{3-}	O^{2-}	F^-	Ne
2,21	2,02	1,45	1,00
P^{3-}	S^{2-}	Cl^-	A
9,65	8,31	5,82	4,20

Wir sehen deutlich, wie die Werte zu dem der Edelgase gesetzmäßig konvergieren. Dieses können wir als ein Molekül auffassen, dessen Partner die Ionisierungsspannung Null hat. Mit jedem Elektron jedoch, das überzählig ist und durch ein positives Atom beeinflußt wird, anstatt, wie

* Vgl. H. G. Grimm, l. c.

im Edelgas, durch eine positive Kernladung, nimmt die Festigkeit der Bindung schrittweise ab. Von O^{2-} bis Ne ist der Verlauf fast genau geradlinig, doch können wir nicht entscheiden, ob das ein Zufall ist.

Tabelle 6.

He	$Li^{\cdot}$	$Be^{\cdot\cdot}$	B^{3+}	C^{4+}	N^{5+}	O^{6+}	F^{7+}	Ne
0,50	(0,20)	(0,1)	3,51	2,42	2,52	—	—	1,00
Ne	$Na^{\cdot}$	$Mg^{\cdot\cdot}$	$Al^{\cdot\cdot\cdot}$	Si^{4+}	P^{5+}	S^{6+}	Cl^{7+}	A
1,00	0,50	(0,28)	(0,17)	4,87	6,55	2,99	2,63	4,20

In Tabelle 6 schreiben wir die Äquivalente der Atomrefraktionen der positiven Zentralatome für die zweite und dritte Periode an. Für die polar gebundenen sind die von Fajans und Joos* ermittelten der Ionen hinzugefügt und, wie dort, die unsicheren eingeklammert. Diese Ionen haben ihre Valenzelektronen völlig abgegeben, es bleiben die Elektronen der abgeschlossenen Restkonfiguration allein zurück, die nun unter der Wirkung der vermehrten effektiven Kernladung des Ions stehen. Während umgekehrt die freien negativen Ionen eine ganz besonders hohe Atomrefraktion zeigten, müssen die Werte der positiven Ionen daher ganz besonders niedrig sein. So liegen denn auch die Werte der unpolar gebundenen Zentralatome um eine Größenordnung höher. Im einzelnen zeigen zunächst die unmittelbar auf den „Treppenzug" von Biltz folgenden** B^{3+} und Si^{4+} einen ganz besonders hohen Refraktionswert als Ausdruck dafür, daß sie in der Tat an der Grenze zur polaren Bindung stehen, also ihre Valenzelektronen sehr stark beansprucht sind. Die Energiedifferenz, die noch fehlt, um sie gänzlich aus dem Atomverband loszulösen, kann nicht mehr groß sein. Unter gewissen Umständen wird diese Zusatzenergie (etwa durch die Dipolkräfte des H_2O oder im Gitter) geliefert werden können, und es steht zu erwarten, daß die Bindung dann in die polare umschlägt. Für B^{3+} ist das nicht so erstaunlich wie für Si^{4+}, aber hier macht sich die mit wachsender Hauptquantenzahl der Außenschale eintretende Verringerung der Ionisierungsspannung geltend, auf die ja der Treppenzug zurückgeht. Auch das Si gehört also zu den

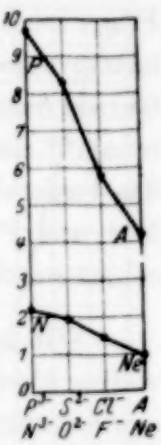


Fig. 2. Atomrefraktion negativer Atome in unpolarer Bindung.

* l. c.

** Der aber hier die sicher rein unpolar gebundenen Atome abgrenzt.

Atomen, die eine Zwischenstellung zwischen polarer und unpolarer Bindung einnehmen, und im Zusammenhang mit dem großen Eigenschaftssprung zwischen CO_2 und SiO_2 wird uns das noch beschäftigen. An dieser Stelle sei nur darauf verwiesen, daß SiC nach Ultrarotmessungen von Schaefer und Thomas* sicher ein elektrisches Moment besitzt.

Wie die Werte für S^{6+} und Cl^{7+} zeigen, wird am Periodenende die Bindung wieder erheblich fester. Die sieben Außenelektronen des Cl z. B. werden im unpolaren Molekül unter dem Einfluß der Felder der negativen Partner fester gebunden als im folgenden Edelgas. Jedoch wäre ein Vergleich mit dem vorhergehenden Edelgase natürlicher, denn für die positiven Atome handelt es sich ja, wenn auch nur in der Form der „Beanspruchung" der Elektronen, um einen Abbau der Konfiguration. In der Tat zeigt sich mit zunehmender Kernladung im großen und ganzen eine Annäherung an dessen Wert. Dagegen zeigen N^{5+} und P^{5+} einen neuen Anstieg der Refraktionsäquivalente, also eine Lockerung der Bindung. Bei N^{5+} ist er jedoch nur gering, für P^{5+} ist der Wert, wie oben bemerkt, aus einer einzigen Messung abgeleitet und nicht endgültig. Deshalb kann vorläufig kaum Stellung dazu genommen werden. Die Frage ist aber interessant, weil gerade bei N und P die äußerste Teiluntergruppe der Elektronenkonfiguration erstmalig mit besetzt wird. Gerade diese beiden bilden die Symmetriegrenze des Aufbaues der Außenschale** und es erscheint von vornherein sehr wahrscheinlich, daß sich das bemerkbar macht. Auch ist der relativ große Unterschied zwischen N^{5+} und P^{5+} wichtig, hierdurch wird das in vieler Beziehung so verschiedenartige Verhalten verständlich.

Wir gehen zum Vergleich der Reihen homologer Elemente über und wollen hierfür noch einige andere Refraktionsäquivalente außer den von uns errechneten mit heranziehen. Das wird uns durch eine Reihe von neueren Arbeiten*** ermöglicht, in denen die Molekularrefraktionen von Metallalkylverbindungen bestimmt wurden****. Allerdings sind die hier gemessenen Äquivalente keineswegs konstant, sondern steigen mit zu-

---

* Cl. Schaefer und M. Thomas, ZS. f. Phys. **12**, 330, 1923.

** Vgl. (1), Abschn. 12 und 20.

*** G. Grüttner und E. Krause, Lieb. Ann. **415**, 338, 1917 (Pb); dieselben, Chem. Ber. **50**, 1802, 1808, 1917 (Sn); D. L. Tabern, W. R. Orndorff und L. M. Dennis, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 2039, 1925 (Ge).

**** Hierauf, wie darauf, daß die Me^{4+} hier positiv gegenüber den Alkylen fungieren, kann erst in einer zweiten Arbeit eingegangen werden.

nehmender Kompliziertheit der Molekülsysteme erheblich an, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Pb^{4+}	niedrigster Wert	17,31	in	$C_4H_{12}Pb$,	höchster Wert	20,00
Sn^{4+}	„	„ 14,57	„	$C_8H_{20}Sn$,	„	„ 16,71
Ge^{4+}	„	„ 9,14	„	$C_8H_{20}Ge$,	„	„ 9,49

Nun sind aber auch die einfachen Moleküle, wie etwa das Tetramethylblei, schon nicht mehr mit den noch einfacher gebauten Systemen, aus denen wir unsere Werte errechnet haben, vergleichbar. So haben wir die Atomrefraktion des Sn zu 11,24 aus $SnCl_4$ ermittelt. Wir werden daher nicht nur an diesem Wert festhalten, sondern auch annehmen, daß sich die gleichen konstitutiven Einflüsse auch beim Pb^{4+} und Ge^{4+} bemerkbar machen und daß deren wahre Atomrefraktionen gleichfalls wesentlich tiefer liegen. Wir weisen Pb also als abgeschätzten und angenäherten Wert diesen zu: $Pb^{4+} \sim 13$. Für Ge wählen wir einen von Roth und Schwarz* aus GeO_2 bestimmten Wert von 8,34, der nur wegen der mehrfachen Bindung (siehe unten) etwas zu hoch liegen kann.

So können wir nun in Tabelle 7 einige homologe Elemente in ihrer Funktion als positive Zentralatome in unpolarer Bindung miteinander vergleichen. Auch hier ist sofort der immer wiederkehrende Abfall der Bindungsfestigkeit zu konstatieren, wenn man vom Beginn des periodischen Systems zu seinem Ende fortschreitet. Bei den schweren Elementen ist die Bindung schon außerordentlich locker, die Beanspruchung der Valenzelektronen sehr groß, die Grenze zur polaren Bindung fast erreicht. Das erklärt zur Genüge, warum der Charakter dieser Stoffe sich bei Se und Te dem eines Metalls annähert und warum Sn und Pb echte Metalle sind. Die Atomrefraktionen erlauben es uns, auch diesen Annäherungsprozeß zahlenmäßig auszudrücken. Bedeutsam ist auch wieder der Gang der Werte, wie er sich in den angeschriebenen Differenzen und in Fig. 3 ausdrückt. Hier nähert sich der Anstieg immer mehr der linearen Form, je höher die Maximalwertigkeit steigt, d. h. je größer die effektive Kernladung wird. Dagegen finden wir sofort ganz andere Verhältnisse vor, wenn wir uns zu den Übergangselementen wenden, bei denen die Valenzelektronen teilweise in der Zwischenschale gebunden sind, wie ein Vergleich der Werte von Ti und Ge bzw. Cr und Se in Tabelle 8 zeigt.

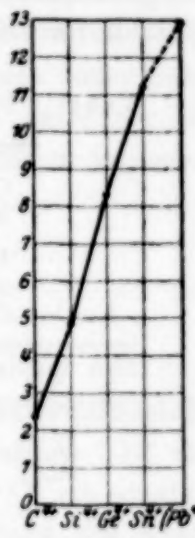


Fig. 3. Atomrefraktion homologer positiver Atome in unpolarer Bindung.

* W. A. Roth und O. Schwarz, Chem. Ber. 59, 338, 1926.

Tabelle 7. Refraktion positiver, homologer Atome.

C^{4+}	Si^{4+}	Ge^{4+}	Sn^{4+}	Pb^{4+}
2,42	4,87	8,34	11,24	($\sim$13)
	$\Delta = 2{,}45$	$\Delta = 3{,}47$	$\Delta = 2{,}90$	($\Delta = 1{,}75$)
O	S^{6+}	Se^{6+}	Te^{6+}	Po
—	2,99	4,66	6,10	—
		$\Delta = 1{,}67$	$\Delta = 1{,}76$	

Die Werte der Übergangselemente liegen viel höher, die Festigkeit der Bindung ist bei ihnen entsprechend relativ geringer.

Tabelle 8. Refraktion von Atomen mit Zwischenschale.

Ti^{4+}	Cr^{6+}	Ge^{4+}	Se^{6+}
9,72	15,39	8,34	4,66

Das führt uns zu der Frage, wie überhaupt die Verschiedenartigkeit der Restkonfiguration, d. h. die Betätigung anderer als der maximalen Valenzzahlen, die Stabilität unpolarer Moleküle beeinflußt. Die Tabelle 9 gibt hierfür einige Beispiele.

Tabelle 9. Refraktion in verschiedenen Wertigkeitsstufen.

$C^{4+} = 2{,}42$	$C^{2+} = 2{,}93$	
$N^{5+} = 2{,}52$	$N^{3+} = 3{,}90$	$N^{+} = 5{,}67$
$P^{5+} = 6{,}55$	$P^{3+} = 8{,}54$	
$S^{6+} = 2{,}99$	$S^{4+} = 6{,}19$	

Die Werte sind, soweit sie nicht schon angeführt wurden, aus den Molekularrefraktionen von CO, N_2O, PCl_3 und SO_2 berechnet. Der für N^{3+} wurde anders gefunden. Es zeigt sich nämlich, daß die Äquivalente des N^{3-} in den Aminen:

für tertiäre Amine, $N{\equiv}(C)_3$ = 2,84
„ sekundäre Amine, $H{-}N{=}(C)_2$ = 2,50
„ primäre „ $H_2{=}N{-}C$ = 2,32

deutlich mit zunehmender Einfachheit des Molekülsystems zu unserem Wert für N^{3-} (2,21) konvergieren. Ähnlich liegen die Werte in Verbindungen, in denen N als positiver Teil angesehen werden muß, so daß wir das Äquivalent 3,90 aus Oximidoverbindungen O—N=C eingesetzt haben, das wohl wegen der Doppelbindung nur eine obere Grenze dar-

stellt. Wir müssen diesen Wert von v. Auwers und Ottens* vorläufig ohne nähere Begründung benutzen und kommen darauf im Verlauf der zweiten Notiz demnächst zurück.

Die Werte für gleiche Restkonfiguration sind untereinander geschrieben, z. B. sind bei P^{5+}, S^{6+} alle Valenzelektronen bis zur Ne-Konfiguration beansprucht. Im allgemeinen zeigen sich die früher gefundenen Gesetzmäßigkeiten, vornehmlich tritt aber eine neue und wichtige Tatsache auf: die Atomrefraktion wird kleiner, je mehr Valenzelektronen beansprucht werden. Je höher die Wertigkeitsstufe, desto kleiner die Atomrefraktion. Das heißt hier, wo nicht die Stabilität oder Bildungswärme der Moleküle gemessen wird, sondern wo der Refraktionswert die Haftfestigkeit der Atome bzw. der Valenzelektronen im isolierten und ungestörten Molekül angibt, zeigt sich, daß die Bindungsfestigkeit der polarisierten Atome mit zunehmender Symmetrie der Restkonfiguration des Zentralatoms steigt. Sie ist am größten bei N^{5+}, wo die Restkonfiguration nur aus der vollen K-Schale besteht, weniger groß bei N^{3+}, mit voller Untergruppe L_1 als Restkonfiguration, am schwächsten bei N^{+}, bei dem zu den früheren noch die Teiluntergruppe L_{21} als Restkonfiguration hinzugetreten ist. Dieser Gang bedeutet, daß die „Deformierbarkeit" kleiner wird, wenn die Valenzelektronen außer unter der Wirkung des Kerns des positiven Atoms auch noch unter der des negativen stehen. Das ist ein Ergebnis, das wir als wichtiges Argument für unsere Grundanschauung werten dürfen.

Tabelle 10.
Refraktion in unpolarer Bindung und im Dampfzustand.

	Zn	Cd	Hg
Unpolar gebundenes Atom.	8,27	12,78	12,44
Freies Atom	15,39	19,98	13,94

Endlich sei noch in Tabelle 10 gezeigt, wie genau die Atomrefraktionen der Ionisierungsspannung folgen. Wir benutzen dazu die Reihe der homologen Elemente Zn, Cd und Hg. Die Zahlenwerte der Ionisierungsspannung haben wir bereits oben angegeben und hinzugefügt, daß sie für Cd aus den besprochenen Gründen ein Minimum erreichen. Dieser Umstand macht aber den Vergleich mit den Atomrefraktionen möglich. In Tabelle 10 stehen in der ersten Zeile die Äquivalente der

* K. v. Auwers und B. Ottens, Chem. Ber. **57**, 446, 1924.

zweiwertigen Elemente, die wir, da eine Korrektur für diesen Vergleich unnötig erschien, direkt aus neueren Arbeiten übernommen haben*. Sie stammen alle aus den Verbindungen $(C_2H_5)_2Me$, sind also durchaus untereinander vergleichbar. In der zweiten Zeile stehen die Äquivalente der Metalldämpfe, die wieder größer sind, da in den isolierten Atomen die beiden Valenzelektronen leichter beweglich sind als in unpolaren Molekülen, in denen sie sich auch im Felde des negativen Partners befinden. Die Übereinstimmung ist völlig deutlich. Es zeigt sich, daß Cd in beiden Fällen das Maximum der Atomrefraktion besitzt, das genau dem Minimum der Ionisierungsspannung entspricht, da die Atomrefraktionen ein Maß der Deformierbarkeit darstellen. Hieraus ergibt sich auch eine Bestätigung der Annahme, die oben eingeführt wurde; die Ionisierungsspannung der isolierten Atome bildet ein Maß für die chemische Beanspruchung. Diese folgt also dem Verlauf der Kurve der Ionisierungsspannung im periodischen System.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, wie genau die Atomrefraktionen das chemische Verhalten wiedergeben. In Tabelle 4 fanden wir einen Anstieg der Äquivalente von Cl^- zu J^- als Ausdruck der sinkenden Elektronenaffinität, in Tabelle 7 einen ähnlichen Anstieg von S^{6+} zu Te^{6+} als Ausdruck eines sinkenden Widerstandes gegen die Beanspruchung der Valenzelektronen. Hiermit vergleichen wir die Zusammenstellung der einfachen Halogenide dieser Atome. Es bestehen als Verbindungen mit maximaler Anzahl von Halogenatomen:

F:	SF_6	SeF_6	TeF_6
Cl:	SCl_4	$SeCl_4$	$TeCl_4$
Br:	—	$SeBr_4$	$TeBr_4$
J:	—	—	TeJ_4

Bei der relativ geringen Atomrefraktion des S^{6+} reicht nur die Elektronenaffinität des F zur Bildung der sechswertigen Stufe, die des Cl nur für die vierwertige Stufe aus. Die des J kann erst beim Te und auch hier nur in der vierwertigen Stufe wirksam werden. Wenn wir unter Vernachlässigung aller anderen Faktoren so sprechen dürfen, können wir noch hinzufügen: der Überschuß der nicht zur Bindung verbrauchten Elektronenaffinität ist z. B. bei SCl_4 am geringsten, bei $TeCl_4$ am größten. Dieser Überschuß ist es, der unseres Erachtens zur Zerstörung

* E. Krause und W. Fromm, Chem. Ber. **59**, 931, 931, 1926 (Zn); E. Krause, ebenda **50**, 1813, 1917 (Cd); **59**, 935, 1926 (Hg). Die Zahlen beziehen sich ausnahmsweise auf die H_α-Linie.

der Molekel als Dissoziationsarbeit im wesentlichen wieder zurückgeliefert werden muß, und SCl_4 gibt schon bei gewöhnlicher Temperatur Cl ab, $SeCl_4$ dissoziiert bei 200°, $TeCl_4$ kann unzersetzt verdampft werden. Derartige Beispiele ließen sich noch in großer Zahl anführen.

Es sei gestattet, nun noch kurz die Aufstellung einer Systematik der verschiedenen Klassen der unpolaren Moleküle an der Hand dieses Materials zu versuchen. Wir betrachten im folgenden ausschließlich unpolar gebundene Moleküle, d. h. solche, bei denen die Valenzelektronen des positiven Zentralatoms zu ihm selbst und gleichzeitig auch zu einem negativen Atom in Beziehung stehen.

Wenn wir, vom Begriff des Zentralatoms ausgehend, in dessen Ionisierungsspannung den wesentlichen oder doch einen der besonders bestimmenden Faktoren der Molekülbildung sehen und diese also vornehmlich als Energiefrage behandeln, so müssen wir von vornherein die Möglichkeit von Übergängen offen lassen. Bereits aus den Versuchen von Biltz hatten wir ersehen, daß die Ionisierungsspannung von etwa 12 Volt für ein Valenzelektron, bzw. eine durchschnittliche Ionisierungsspannung gleicher Größe im Falle mehrerer Valenzelektronen, die Grenze der unpolaren Bindung in der Schmelze dann anzuzeigen scheint, wenn Cl der negative Partner ist. Da unsere Werte zeigen, daß dem Br und J auch in unpolarer Bindung eine geringere Elektronenaffinität zukommt, wird die Grenze für Br und J bei etwas geringeren Werten liegen, wenn wir auch ohne nähere Kenntnis des Bindungsmechanismus nicht angeben können, warum gerade diese Ionisierungsspannungen den Grenzwert bilden.

Unter den Atomen mit einem Valenzelektron besitzt H eine Ionisierungsspannung, die nur wenig jenseits dieser Grenze liegt, da sie sich aus dem Grundterm der Lymanserie zu 13,539 Volt berechnet. Allerdings kann unsere Schlußweise gerade in diesem Falle nur mit Vorsicht angewandt werden. Denn wir haben dabei die Arbeit vernachlässigt, die beim Zusammenführen der beiden ungleichnamigen Ionen frei wird, und diese kann gerade für das H-Ion als positiven Partner sehr große Werte annehmen, da es nur aus dem Kern besteht und sogar möglicherweise innerhalb des Elektronensystems des Anions angelagert wird. Wenigstens deutet darauf die verfestigende Wirkung des $H^{'}$, die Fajans und Joos fanden, und der Hydridverschiebungssatz von Grimm* hin. Trotzdem wird es interessant sein, die Atomrefraktionen etwa der Halogenwasserstoffe heranzuziehen. Benutzen wir wieder die Werte $H = \frac{1}{2} H_2$,

* Vgl. l. c.

$Cl = \frac{1}{2} Cl_2$ usw. und verstehen unter den Symbolen wieder die Refraktionsäquivalente, so ergibt sich Tabelle 11.

Tabelle 11.

Refraktion der Halogenwasserstoffe.

		HCl	HBr	HJ
Molekularrefraktion	beobachtet . . .	6,67	9,14	13,79
	berechnet	6,86	9,76	17,06

Was die Abweichung der Werte von HJ angeht, so kommen wir darauf unten zurück und machen hier nur darauf aufmerksam, daß die berechnete Molekularrefraktion in diesem Falle größer als die beobachtete ist. Trotz dieser Abweichung, die durch einen zu hohen Grundwert für J verursacht wird, wird dann später für HJ der gleiche Schluß wie für HCl und HBr zu ziehen sein.. Beschränken wir uns auf die Werte von HCl und HBr, so können wir feststellen: Obwohl beide Moleküle im Wasser sofort in Ionen zerfallen, zeigt die Übereinstimmung der Molekularrefraktion ihrer Gase mit den additiv berechneten Werten, denen die Refraktionsäquivalente aus unpolar gebundenen Molekülen zugrunde liegen, daß beide im Gaszustand gleichfalls unpolar gebunden sind. Dieses Resultat stimmt vollkommen überein mit den Experimenten über die photochemische Zerlegung dieser Gase, die Bonhoeffer und Steiner* veröffentlichten und dieser Deutung, die Franck und Kuhn** in Analogie zu eigenen Versuchen bestätigen können. Hier haben wir es erstmalig mit Molekülen zu tun, die an der Grenze von polarer und unpolarer Bindung stehen. Durch das Hinzutreten einer geringen Energiemenge wird erreicht, daß der Bindungsmechanismus umschlägt. Wir wollen mit Franck diese Moleküle zum Unterschied von den rein polaren „Ionenmolekülen" und den unpolaren „Atommolekülen" als „polare Atommoleküle" bezeichnen und sie als erste Klasse der unpolaren Moleküle betrachten.

Unter den anderen positiv einwertigen Atomen liegt die Ionisierungsspannung ferner für Cu, Ag und Au wesentlich höher als für die Alkalimetalle und wir werden hier ähnliche Verhältnisse erwarten. Die, wie uns scheint einwandfreieste, Beweisführung durch die Atomrefraktionen ist hier allerdings nicht möglich, da die Werte für die Salzdämpfe be-

* K. F. Bonhoeffer und W. Steiner, ZS. f. phys. Chem. **122**, 287, 1926.

** J. Franck und H. Kuhn, ZS. f. Phys. **49**, 164, 1927 und die dort angegebene Literatur.

greiflicherweise nicht bekannt sind. Dagegen hat Franck* mit seinen Mitarbeitern ihre Absorptionsspektren zum Teil gemessen und findet, daß Ag Cl, Ag Br und Ag J im Dampfzustand gleichfalls unpolar gebunden sind. Biltz fand dagegen in der Schmelze Ionenmoleküle, und in der Lösung sind sie bekanntlich auch zerfallen, aber bemerkenswerterweise relativ schwer löslich. Wir haben also hier entsprechend der hohen Ionisierungsspannung den gleichen Fall wie bei den Halogenwasserstoffen vor uns. Doch tritt noch ein besonderer interessanter Umstand hinzu. Wir sind seit Grimm und Sommerfeld** daran gewöhnt, das Kristallisieren im Wurtzit- bzw. Diamanttyp und auch den Zinkblendetyp als Beweis für eine besondere Abart der unpolaren Bindung, für die „tetraedrische" Bindung aufzufassen, auf die wir weiter unten eingehen. Nun kristallisieren*** Ag Cl und Ag Br im Steinsalztyp, Ag J im Wurtzittyp. Im festen Zustand reichen also die zusätzlichen Energien nicht mehr in allen Fällen aus, um die unpolare in die polare Bindungsform überzuführen, und in voller Übereinstimmung mit unserer Betrachtungsweise ist es gerade die Jodverbindung des Silber, also die, bei der die kleinste Elektronenaffinität wirksam wird, die hier unpolar bleibt. Ebenso beweiskräftig ist, daß die drei entsprechenden Verbindungen des Cu alle drei im Zinkblendetyp kristallisieren, da die Ionisierungsspannung des Cu etwas über der des Ag liegt.

Unter den positiv zweiwertigen Atomen haben entsprechend Zn, Cd und Hg eine höhere Ionisierungsspannung als die Erdalkalien. Von diesen selbst besitzt Be die höchste und tritt daher als Molekülschmelzer auf. Dagegen war in der Reihe Zn, Cd, Hg die Ionisierungsspannung für Cd am kleinsten und dieses trat auch als einziges als Ionenschmelzer auf. Wiederum in vollem Einklang mit unserer Betrachtungsweise findet man, soweit die Kristallstruktur bekannt ist, bei Be O, Zn O, Zn S und Zn Se, Hg O und Hg S, sowie bei Cd S die für unpolare Bindung maßgeblichen Kristalltypen. Dagegen kristallisiert allein Cd O im Na Cl-Typ, ebenso wie die entsprechenden Verbindungen der anderen Erdalkalien. Da wir gesehen haben, daß unter den negativ zweiwertigen Atomen O auch in unpolarer Bindung die größte Elektronenaffinität besitzt, so können wir dieses Resultat unserer Betrachtungsweise entsprechend wieder so ausdrücken: Unter den binären Verbindungen der zweiwertig positiven Atome

---

* l. c.

** H. G. Grimm und A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **36**, 36, 1926.

*** Vgl. P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenspektren, Berlin 1923.

der Nebenreihen mit hoher Ionisierungsspannung ist im festen Zustand lediglich dasjenige Molekül polar gebunden, dessen Zentralatom die geringste Ionisierungsspannung, dessen negativer Teil die höchste Elektronenaffinität besitzt. Wir können also abschließend feststellen, daß die „polaren Atommoleküle" sowohl durch ihr Auftreten als Übergangstypus überhaupt wie auch in den feineren Einzelheiten ihres Verhaltens unsere Betrachtungsweise voll rechtfertigen.

Unter den rein unpolaren Molekülen wollen wir, wenn wir von der koordinativen Bindung absehen und uns auf solche erster Ordnung beschränken, wiederum zwei Klassen unterscheiden. Die erste soll die typischen Vertreter der homöopolaren Moleküle, wie Cl_2, aber auch solche, wie CCl_4 oder SF_6 umfassen, die zweite diejenigen mit Mehrfachbindungen.

Was die erste Klasse angeht, so haben wir an Hand der Atomrefraktionen bereits alles Wesentliche aufgezeigt. Die Festigkeit der Bindung hängt erstens von der Elektronenaffinität des negativen Partners ab, und Tabelle 4 und 5 zeigen, daß mit ihr die Haftfestigkeit sowohl relativ pro Valenzelektron in der Richtung von N^{3-} zum F^- wie auch absolut in der vom J^- zum F^- ansteigt. Zweitens war, wie die Tabelle 6 zeigte, vornehmlich die Stellung des Zentralatoms im periodischen System, d. h. seine Ionisierungsspannung, maßgeblich, und auch hier war laut Tabelle 7 in einer Reihe homologer Elemente, z. B. der vierwertigen, die Bindungsfestigkeit größer, wenn man zu kleinen Ordnungszahlen überging. Als dritter Faktor trat dann, wie wir in Tabelle 9 sahen, die Restkonfiguration des Zentralatoms in Erscheinung. Wenn wir auch bei unpolarer Bindung vom Abbau des Zentralatoms sprechen wollen, so hatten wir festgestellt, daß z. B. die Restkonfiguration des N^{5+} lediglich aus der Edelgaskonfiguration des He (K-Schale) besteht; im N^{3+} kommt noch die L_1-Untergruppe hinzu und im N^+ wird die Restkonfiguration noch weiter um die L_{21}-Teiluntergruppe vermehrt. Die Polarisierbarkeit des Zentralatoms scheint in gleichem Sinne zuzunehmen.

Bereits früher* hatten wir uns auf den Standpunkt gestellt, daß man auch bei den doppelatomigen Molekülen wie Cl_2 einen positiveren und einen negativeren Partner unterscheiden müsse. Begreiflicherweise wird bei ihnen diese Asymmetrie am geringsten sein. Aber wir hatten dort bereits darauf aufmerksam gemacht, daß die betreffenden Atome stets

* Vgl. (I).

unter anderem auch eine positive Valenzzahl zeigen, die ihrer negativen im Absolutwert gleich ist, und daß normalerweise derartige Moleküle überhaupt nur von solchen Atomen gebildet werden, die sowohl positiv wie negativ fungieren können. Auch der Zerfall des J_2 in J' und J' in der Schmelze und von JCl in J' und Cl' in der Lösung ist leicht durch diese Annahme zu erklären. Die Betrachtung der Atomrefraktionen hat diese Hinweise vervollkommnet. Es muß zunächst angenommen werden, daß die Bindung in einem H_2- oder Halogenmolekül durch eine Valenz, im O_2 durch zwei, im N_2 durch drei Valenzen bewirkt wird, wenn unsere Annahme richtig ist. Denn nur dann wird die Konfiguration des negativ fungierenden Teiles zur Edelgasschale vervollständigt. Wir können feststellen, daß diese Annahme durch die Atomrefraktionen im weitesten Maße bestätigt wird. Zunächst gingen die Werte für $\frac{1}{2}X_2$ additiv ein, und zwar für die negativ einwertigen Halogene, den negativ zweiwertigen Sauerstoff und den negativ dreiwertigen Stickstoff, so wie wir es verlangen müssen. Während wir eine Zerlegung in den positiven und negativen Anteil jedoch im allgemeinen nicht durchführen konnten, wurde doch ferner gezeigt, daß die etwas differierenden Refraktionsäquivalente des negativen N^{3-} in den Aminen mit abnehmender Kompliziertheit des Moleküls zu dem von $\frac{1}{2}N_2$ konvergierten, woraus mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit hervorgeht, daß die Bindung im N_2-Molekül in der Tat durch drei Valenzen so verursacht wird, daß den beiden N-Atomen eine verschiedene Rolle zufällt. Und endlich konnte sogar für den Fall des H_2 eine wirkliche Zerlegung der Molekularrefraktion in die Anteile des H^+ und H^- durchgeführt werden. Daß sich dabei der des H^- als identisch mit dem H-Äquivalent in den Kohlenwasserstoffen ergab, fassen wir als Bestätigung der Richtigkeit der Zerlegung auf. Denn seit der Aufklärung der negativen Rolle des H im LiH und seit der Erkenntnis, daß der Wasserstoff, da die erste Periode des Systems nur aus zwei Elementen besteht, nicht nur als Homolog eines Alkaliatoms an erster Stelle in ihr steht, sondern wie ein Halogen auch nur eine Stelle vor einem Edelgas, hat sich die Auffassung von der negativen Rolle des H in den Kohlenwasserstoffen immer mehr durchgesetzt. Nicht nur findet ein Molekül wie $CHCl_3$ eine ungezwungene Erklärung, sondern inzwischen haben auch van Arkel und de Boer* durch die Errechnung der experimentell gefundenen Daten aus denen der

* A. E. van Arkel und I. H. de Boer, ZS. f. phys. Chem. **122**, 101, 1926; ZS. f. Phys. **41**, 27, 38, 1927.

Atome für den Fall des negativen H die Auffassung des C und des Si als positive Partner in ihren Wasserstoffverbindungen ganz wesentlich gestützt, allerdings unter der Voraussetzung einer polaren Bindung, was nur als erste Annäherung gelten kann. Denn Paneth und Rabinowitsch* haben außerordentlich wahrscheinlich gemacht, daß CH_4 in die Reihe der flüchtigen Hydride gehört, in denen H negativ und unpolar gebunden ist. Die obige Zerlegung mit dem Resultat der Identifizierung des H^--Äquivalents mit dem des H im CH_4 bestätigt nicht nur diese Rechnung, sondern beweist auch die Richtigkeit unserer Auffassung der H_2-Molekel. Die Zerlegung der Molekularrefraktion gestattet nicht nur eine Beurteilung der Haftfestigkeit der Atome, sondern auch eine ziemlich sichere Entscheidung über den Bindungscharakter und die Rolle der einzelnen Partner.

In diesem Zusammenhang sind die Abweichungen von besonderem Interesse, die wir für J (teilweise auch für Br bemerkbar) fanden. Während die für organische Moleküle gebräuchlichen Äquivalente für Cl und Br größer als unsere ($\frac{1}{2}X_2$) waren, trat für J der umgekehrte Fall ein. Ferner lag auch die berechnete Molekularrefraktion für HJ ganz erheblich über der beobachteten. Beide Erscheinungen erklären sich sofort, wenn wir annehmen, daß die Bindung der J_2-Molekel dem Typ der polaren Bindung sehr viel näher steht, als die von Cl_2 und Br_2. Da nun gerade die Ionisierungsspannung von J erheblich kleiner ist als die von Cl und Br, da ferner gerade J_2 und JCl in der Schmelze bzw. in der Lösung in Ionen zerfallen, so dürfte diese Annahme wohl unbestritten sein und wir können umgekehrt die für J beobachteten Abweichungen der Atomrefraktionen als Beweis für den verhältnismäßig stark polaren Charakter der J_2-Molekel ansehen. Die Abweichungen erklären sich dadurch, daß, im Gegensatz zu Cl und Br, aus diesem Grunde der Refraktionswert von $\frac{1}{2}J_2$ gar nicht der ist, der dem J in unpolarer Bindung zukommt, sondern daß er zu hoch liegt, weil er bereits dem des J'-Ions angenähert ist. Diese Aufklärung ist deshalb von großem Interesse, weil sie zeigt, daß auch von den rein unpolar gebundenen Molekülen, als deren kennzeichnender Typus häufig gerade die doppelatomigen Halogenmoleküle angesehen werden, Übergänge zu den halb und ganz polar gebauten Molekeln führen.

Wir wenden uns nun den unpolaren Molekülen zu, bei denen mehrfache Bindungen auftreten, und besprechen zunächst wieder an Hand

* F. Paneth und E. Rabinowitsch, Chem. Ber. 58, 1138, 1925.

der Atomrefraktionen einige energetische Fragen. Von der organischen Chemie her ist bekannt, daß die Atomrefraktion des C sich bei Mehrfachbindung vergrößert. Der Wert beträgt für

$$C : 2{,}418$$

für die Bindung

$$C{=}C : 3{,}151\,;\ \text{also Zunahme} = 1{,}733,$$

für die Bindung

$$C{\equiv}C : 4{,}816\,;\ \text{also Zunahme} = 2{,}398.$$

Das bedeutet, daß die Mehrfachbindung zwar, an absolutem Betrage, naturgemäß fester als die einzelne Einfachbindung ist, aber relativ, d. h. verglichen mit zwei bzw. drei Einfachbindungen, an Festigkeit verliert. Es ist von vornherein anzunehmen, daß sich die gleichen Verhältnisse bei anderen Atomen wiederholen. Aber überraschend ist, daß sich beim Si analoge Bindungsverhältnisse bereits bei der einfachen Verkettung zeigen. So ergeben sich die folgenden Werte für die Atomrefraktion des Si bei Verkettung*:

Aus $SiCl_4$: Si = 4,87,
„ Si_2Cl_6 : Si–Si = 6,45 = 4,87 + 1,61,
„ Si_3Cl_8 : Si–Si–Si = 7,02 = 4,87 + 2,18.

Die Vergrößerung der Atomrefraktion, d. h. die relative Verminderung der Haftfestigkeit ist fast identisch für die Äthylenbindung und die doppelte Verkettung Si–Si sowie für die Acetylenbindung und die dreifache Verkettung Si–Si–Si.

Diese Erscheinung finden wir auch bei den negativen Partnern der unpolaren Bindung. So betrug der Wert für O im allgemeinen 1,64, jedoch dann, wenn beide Wertigkeiten gegen den gleichen Partner wirksam werden, 2,02 ($\Delta = 0{,}38$). Dieser Wert bleibt für entsprechende Fälle auch additiv erhalten, wir haben ihn schon oben bei der Berechnung der Molekularrefraktion der CO_2-Molekel anwenden müssen, um den beobachteten Wert wiedergeben zu können. Also ist die Bindung $O{=}C{=}O$ relativ weniger fest als die Bindung $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$. Genau so liegen die Dinge für S^{2-}. Dagegen haben Fajans und Knorr** bereits festgestellt, daß der Übergang von der Bindung

$$\begin{matrix}H\\|\\H{-}C{-}H\\|\\H\end{matrix} \quad \text{zu der} \quad \begin{matrix}C\\|\\C{-}C{-}C\\|\\C\end{matrix}\text{-Bindung}$$

* A. Bygdén, ZS. f. phys. Chem. **90**, 243, 1915.
** Chem. Ber. **59**, 249, 1926.

eine Erniedrigung der Refraktion mit sich bringt. Es liegt nahe, vorläufig auch ohne ausreichenden Beweis anzunehmen, daß die einfache Verkettung der C-Atome im Kristall also einen energieärmeren Zustand darstellt und hierin den Grund für die Bildung der „Riesenmoleküle" zu erblicken, wie sie im Diamanten vor sich geht.

Eine derartige Annahme würde zwanglos die Möglichkeit bieten, den großen und schon oft diskutierten Eigenschaftssprung zwischen dem Gas CO_2 und dem Quarz aufzuklären oder doch der Aufklärung näher zu bringen. Daran, daß die Molekularrefraktion keine rein additive Eigenschaft ist, sondern daß konstitutive Einwirkungen stark mitspielen, liegt es, daß im allgemeinen mit zunehmender Kompliziertheit der Moleküle auch die Atomrefraktionen wachsen. Das bedeutet wieder, daß die Instabilität sehr komplizierter Moleküle relativ größer wird, und geht so weit, daß im Triphenylmethyl C seine vierte Valenz unter Umständen gar nicht mehr betätigt. Für Kohlenstoffverbindungen ist dieses Verhalten jedenfalls durchgehend festgestellt. Die Atomrefraktionen zeigen uns jedoch, daß sich Si auch hier anders benimmt. So berechnet sich die Atomrefraktion des mehrfach gebundenen Si

aus Si_2Cl_6 zu 6,45,
„ $Si_2Cl_5(OC_2H_5)$ zu 6,30,
„ $Si_2Cl_4(OC_2H_5)_2$ zu 6,06*.

D. h. also, daß hier die Haftfestigkeit der Verbindungen mit ihrer Kompliziertheit zunimmt. Wir finden nun das gleiche Verhalten auch bei Verbindungen, in denen mehrfache Bindung gegen andere Atome betätigt wird. Wenn wir nämlich mit dem in die Refraktion von $SiCl_4$ und ähnlichen Molekülen eingehenden Werte 4,87 die Molekularrefraktion z. B. von SiO_3'' oder SiO_2 darstellen wollen, so erhalten wir sehr erhebliche Abweichungen:

[Si = 4,87]	SiO_3''	SiO_2
Berechnet	15,20	9,29
Beobachtet.	13,37	7,22

Wenn wir jedoch den Wert von 7,22 für SiO_2 in gewohnter Weise zerlegen, so erhalten wir für Si^{4+} mit Doppelbindung gegen O den kleineren Wert 2,80. Diesen können wir verifizieren, indem wir mit seiner Hilfe

* Diese Werte nach A. Bygdén, l. c.

die Molekularrefraktion für SiO_3'' ($= Si + O^{2-} + 2O'$) darstellen und erhalten

SiO_3'' berechnet: 13,13; beobachtet: 13,37,

Werte, die gut zueinander passen. Während also die Herstellung der Mehrfachbindung für C als das Zentralatom an ein anderes den Übergang von einer größeren zu einer kleineren Haftfestigkeit bedeutet, ist der Energieverlauf für Si gerade umgekehrt. Auch der Quarzkristall stellt ein Riesenmolekül mit allseitiger Verkettung der Atome dar, ähnlich wie der Diamant. Daß SiO_2 diese Kristallbildung vornimmt, während CO_2 flüchtig bleibt, würde dann also daran liegen, daß diese Kristallbildung, ähnlich wie für Kohlenstoff, den Übergang zu einem energieärmeren Zustand bedeutet. In guter Übereinstimmung damit steht, daß die Si-Halogenide im Gegensatz zu den C-Verbindungen sehr reaktionsfähig sind. Denn jede Reaktion, bei der eine Doppelbindung hergestellt wird, muß dann bei ihnen sofort vor sich gehen. Den Grund für das abweichende Verhalten des Si sehen wir darin, daß der „Treppenzug" in der 3. Periode (vgl. Tabelle 6) gerade bei Si vorbeigeht. Es steht an der Grenze zwischen polarer und unpolarer Bindung. So liegt es nahe, die Erklärung darin zu suchen, daß große Elektronenaffinitäten die Beanspruchung der Valenzelektronen so weit steigern, daß wir in das Gebiet „polarer Atomverbindungen" gelangen, bei denen der Zusammenhang zwischen dem Valenzelektron und seinem eigenen Zentralatom schon sehr gering ist. Erst wenn die wirksame Elektronenaffinität kleiner wird, sei es durch einen komplizierteren Aufbau des Gesamtmoleküls, sei es durch die Ersetzung zweier Halogenatome durch ein doppelt negatives Atom (also Doppelbindung an dieses), wird die Beanspruchung so weit herabgesetzt, daß das Molekül in den Zustand der echten unpolaren Bindung („unpolare Atommolekül") übergeht. Für diese Auffassung sprechen viele chemische Tatsachen. Wir wollen nur erwähnen, daß sich B, das gleichfalls an der Grenze steht, in den entsprechenden Verbindungen sehr ähnlich wie Si verhält und sich wie dieses vom C unterscheidet. Leider ist das empirische Material über die Molekularrefraktionen der B-Verbindungen noch gering.

Wir haben bereits oben den von Grimm und Sommerfeld* eingeführten und nach der bevorzugten Kristallform benannten Begriff der Tetraederbindung berührt und auch schon im Falle des Diamanten die energetischen Verhältnisse dieser Bindungsart gestreift. Ob das

* l. c.

dort gefundene Resultat, die Verfestigung durch Verkettung und Mehrfachbindung, für alle in den charakteristischen Typen Diamant, Wurtzit und Zinkblende kristallisierenden Stoffe gültig ist, können wir noch nicht entscheiden. Dagegen können wir aus unseren Voraussetzungen heraus noch von einer anderen Seite her an diese Bindungsart herantreten. Grimm und Sommerfeld haben zunächst festgestellt, daß viele binären unpolaren Verbindungen einer besonderen Art der unpolaren Bindung anzugehören scheinen, da sie alle diamantähnlich kristallisieren. Nun ist offensichtlich sofort festzustellen, daß sich für unpolare Verbindungen, die nur aus zwei Atomen bestehen, unser Modellschema so reduziert, daß die Valenzelektronen eine gemeinsame Schale um beide Atome bilden. Nach neueren Untersuchungen von Mulliken* entsprechen die Terme der Bandenspektren z. B. von BO oder CN den Termen der Linienspektren der Alkalien. Solche binären Moleküle besitzen also in der Tat eine gemeinsame edelgasähnliche Elektronenanordnung, und das eine, nicht beanspruchte Valenzelektron steht außerhalb dieser stabilen Konfiguration, wie bei einem Alkalimetall. Entsprechende Analogien fand Birge** beim Vergleich von CO u. a. mit den Erdalkalien. Im CO sind zwei Valenzelektronen des C nicht beansprucht, und die freien Erdalkaliatome besitzen gleichfalls zwei Valenzelektronen. Dadurch wird der Begriff der gemeinsamen Schale für unpolare binäre Verbindungen gesichert. Doch nicht alle binären Moleküle sind unter die Tetraederbindung zu rechnen bzw. kristallisieren in einem der erwähnten Typen. Grimm und Sommerfeld zeigten, daß die Zahl von acht Außenelektronen für beide Atome zusammen eine Voraussetzung ist. Wir drücken es so aus, daß wir sagen: Die Auffüllung der Lücken des negativen Partners sowie der Abbau der Außenelektronen des positiven durch die Beanspruchung der Valenzelektronen muß bei beiden eine Edelgasschale (bzw. die äquivalente Achtzehnerschale des Cu^+ usw.) herstellen. Doch auch diese Bedingung genügt noch nicht. Wir sahen, daß zwar AgJ und CdS, nicht aber AgBr, AgCl oder CdO dem Tetraedertyp angehören usw. Durch Vergleich mit den Atomrefraktionen stellen wir fest, daß auch bei unpolarer Bindung die Beanspruchung der Valenzelektronen nicht so weit gesteigert sein darf, daß eine gewisse Grenze der Bindungsfestigkeit überschritten wird und können das als eine weitere Bedingung der Tetraederbindung formulieren.

* R. S. Mulliken, Phys. Rev. **29**, 561, 1925.
** R. T. Birge, Nature **117**, 300, 1926.

In diesem Zusammenhang sei noch eine Bemerkung über die „isosteren Moleküle" von Langmuir und Hückel* gestattet. Man bezeichnet Moleküle, die gleiche Gesamtelektronenzahl und gleiche Summe der Kernladungen besitzen, als „isoster", z. B. N_2 und das Molekül, das entsteht, wenn wir das eine N-Atom durch das vorhergehende, das andere durch das nachfolgende ersetzen, also CO (oder auch CO_2 und N_2O). In der Tat sind CO und N_2 einerseits, CO_2 und N_2O andererseits einander außerordentlich ähnlich, wenn wir eine Reihe physikalischer Daten vergleichen, wie Schmelz- und Siedepunkte, kritische Temperatur, Wärmeleitfähigkeit, Dielektrizitätskonstante und viele andere. Doch glauben wir nicht, daß der Schluß von Langmuir, zu dem er auf Grund der Voraussetzungen von Lewis kommt, daß nämlich die Bindung der CO-Molekel nun eine dreifache sein müsse wie im N_2, berechtigt oder auch nur notwendig ist. Es ist völlig unklar, auf Grund welcher atomphysikalischen Vorstellungen O, ein Atom, dem zwei Elektronen zur Ergänzung der Elektronenkonfiguration fehlen, hier dreifach negativ fungieren soll. Die Schlußfolgerung ist aber auch unnötig, denn nach unserem Schema ist die Bindungsart auch bei zweifacher Bindung in der CO-Molekel in beiden Fällen identisch. Wir nahmen an, daß das eine N-Atom seine drei Elektronen durch das andere beanspruchen läßt, ohne von der Vorstellung des Elektronenpaares Gebrauch zu machen. Dann ist die Restkonfiguration des negativ fungierenden N die des Ne, die äußerste des positiv fungierenden die L_1-Untergruppe. Genau so ist die Restkonfiguration des zweifach positiven C nicht die des He, sondern die L_1-Untergruppe, die des O^{2-} entspricht wieder dem Ne. Sowohl im N_2 wie im CO besitzen also die Atome entsprechende Restkonfigurationen, was die Isosterie verständlich macht.

Nachdem wir an Hand der Atomrefraktionen einen Einblick in die Art und die Stabilitätsverhältnisse der unpolaren Bindung erhalten haben, können wir nun eine systematische Zusammenstellung der verschiedenen Molekültypen vornehmen. Bei allen unpolaren Molekülen werden die Konfigurationslücken durch solche Elektronen aufgefüllt, die ihren Zusammenhang mit dem Zentralatom noch nicht verloren haben. Ist diese Beanspruchung sehr stark, so haben wir „polare Atommoleküle" vor uns (Typ HCl), deren Dipolmoment groß ist, und die unter geeigneten äußeren Bedingungen die Beanspruchung dieser Elektronen zur vollen Loslösung steigern und dann Ionen bilden. Sie stellen den Übergang

* Literaturangaben vgl. H. G. Grimm, l. c.

zur rein polaren Bindung dar, zu ihnen führen auch andere Übergänge (Typ J_2) von den rein unpolar gebundenen Atommolekülen. Unter diesen sind die, bei denen die Restkonfiguration des Zentralatoms edelgasartig ist, und deren Bindungselektronen eine gemeinsame Schale für beide Partner bilden, als eine besondere Gruppe zu betrachten. Naturgemäß werden sie häufig durch Mehrfachbindungen gekennzeichnet.

In einem später zu veröffentlichenden weiteren Abschnitt sollen noch die ungesättigten Verbindungen an Hand der Atomfraktionen behandelt werden, wobei wir auf verschiedene bisher nur gestreifte Punkte der vorliegenden Notiz noch einmal zurückkommen müssen.

Breslau, März 1928.

Über Absorptionsversuche in angeregtem Wasserstoff*.

Von **Nathan Robinson** aus Kaunas.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 18. April 1928.)

Es wurde nach der Meissnerschen Methode die obere Grenze (10^{-6} sec) für die Dauer des zur Absorption von H_β maßgebenden Zustandes festgestellt. Der hochfrequente Wechselstrom wurde mit Holtzschen Ventilröhren gleichgerichtet und mit einem rotierenden Spiegel kontrolliert.

Einleitung. Die vorliegende Arbeit hat den Zweck, die Lebensdauer des für die Absorption der Balmerserie notwendigen Zustandes an Hand von Absorptionsversuchen in angeregtem Wasserstoff zu bestimmen in ähnlicher Weise, wie entsprechende Messungen von K. W. Meissner bei den Edelgasen**.

Der Grundgedanke der Meissnerschen Anordnung ist folgender. Wenn die Anregungen der Emissions- und Absorptionsröhren abwechselnd hintereinander erfolgen, so kann die Absorption nur dann eintreten, falls die zur Absorption angeregten Zustände im Absorptionsrohr noch nicht abgeklungen sind, wenn die Emissionsröhre wieder aufleuchtet. Nimmt man eine solche Anregung mit einem Wechselstrom bekannter Periode unter Verwendung geeigneter Ventile vor, so kann man aus dieser die Lebensdauer des die Absorption bedingenden Zustandes bestimmen. Meissner deutete seine Ergebnisse als die Lebensdauer der metastabilen Terme.

Da es sich in diesem Falle um relativ große Lebensdauern handelte, konnte Meissner mit maschinell erzeugtem Wechselstrom von der Frequenz der Größenordnung 10^3 und geeignetem Glühkathodengleichrichter auskommen.

Für die Lebensdauer des für die Absorption der Balmerlinien maßgebenden Zustandes war eine wesentlich kürzere Zeit zu erwarten. Deshalb benutzte ich auf Vorschlag von Prof. Rausch v. Traubenberg oszillatorische Kondensatorentladungen und Holtzsche Ventilröhren*** als Gleichrichter. Dadurch war ich imstande, bis zu Frequenzen von $5 \cdot 10^5$ pro sec Messungen anzustellen. Es gelang mir zwar nicht, auf diese Weise die in Frage stehenden Lebensdauern zu erreichen, wohl aber ließ sich eine obere Größe für diese angeben, nämlich 10^{-6} sec.

---

* Kurze Zusammenfassung der Prager Dissertation.

** K. W. Meissner, Phys. ZS. **26**, 766, 1925; K. W. Meissner und W. Graffunder, Ann. d. Phys. **84**, 1009, 1927.

*** W. Holtz, Wied. Ann. **10**, 336, 1880.

In der vorliegenden Untersuchung wurde die Absorption an der unzerlegten Linie H_β beobachtet. Daher kann hier nichts über die Dauer der zur Absorption angeregten Zustände der Feinkomponenten ausgesagt werden.

Methode und Versuchsanordnung. Zwei einfache Holtzsche Ventilröhren wurden so geschaltet, daß eine Hälfte der Phase des anregenden Wechselstromes von der einen Ventilröhre, die andere Hälfte von der zweiten Ventilröhre durchgelassen wurde; dadurch ließ sich erreichen, daß die Röhren abwechselnd hell und dunkel waren. Ist die Halbperiode des anregenden Stromes klein gegen die Lebensdauer oder von derselben Größenordnung, so tritt Absorption ein, ist aber die

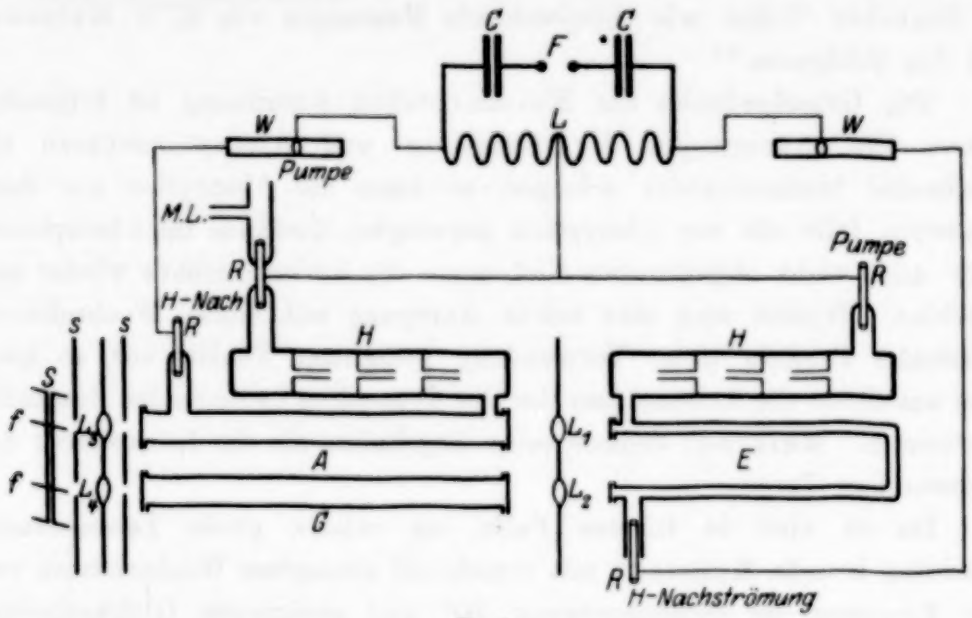


Fig. 1.

Halbperiode groß gegen die Lebensdauer, so findet keine Absorption statt. Die Lebensdauer ist dann gegeben durch die reziproke Stromwechselzahl, bei der die Absorption verschwindet.

Als Emissionsröhre diente eine U-förmige Kapillare, als Absorptionsröhre ein weiteres einfaches Rohr; beide waren an die Ventilröhren direkt angeschmolzen. Diese Form der Emissionsröhre gab die Möglichkeit, die zur Feststellung der Absorption notwendigen Aufnahmen gleichzeitig zu machen, d. h. das Spektrum der Emissionsröhre allein und das Spektrum der Emissions- und Absorptionsröhren zusammen, zur selben Zeit, auf einer Platte aufzunehmen.

Die Absorption wurde mit Hilfe photographischer Photometrie festgestellt.

Die Versuchsanordnung ist aus Fig. 1 ersichtlich. Darin bedeutet E die Emissionsröhre, A die Absorptionsröhre, H die Ventilröhren. E war eine U-förmige Kapillare von 15 cm Schenkellänge und 1,5 mm Durchmesser. A war ein Rohr von 25 cm Länge und 8 mm Durchmesser. Die Röhren waren durch aufgekittete Glasplättchen abgeschlossen. Zwecks unabhängiger Regulierung des Druckes in beiden Röhren, war jede mit einer besonderen Cenco-Ölpumpe und mit einer Wasserstoffnachströmung versehen. Der Druck wurde mit einem Mc Leod gemessen.

Die elektrische Anregung erfolgte durch hochfrequente Wechselspannung, welche dem aus Funkenstrecke F, Kapazität C und Selbstinduktion L bestehenden Schwingungskreise entnommen und über die Widerstände W den Röhren zugeführt wurde. Die Elektroden bestanden aus Aluminiumröhrchen R.

In der optischen Anordnung bedeuten L_1 und L_2 zwei Linsen, die das von der Emissionsröhre ausgesandte Licht annähernd parallel machten und durch die Absorptionsröhre A und die zu ihr parallel stehende gleichgebaute mit Luft gefüllte Röhre G schickten. Diese luftgefüllte Röhre hatte nur den Zweck, die Lichtwege beider Schenkel der Emissionsröhre möglichst gleich zu machen. Nach Durchsetzung der Röhren A und G, wurde das Licht von den Linsen L_3 und L_4 auf dem Kollimatorspalt des Spektralapparates gesammelt. Die Blenden s hielten falsches Licht ab. Die Fäden F, die senkrecht über den Spalt S gespannt waren, markierten entlang dem Spektrum die dem Durchmesser der Emissionsröhre entsprechende Stelle.

Durchführung der Versuche. Untersuchungen über die Absorption der Wasserstofflinien im Wasserstoff selbst sind schon mehrfach angestellt worden. Erst R. Ladenburg* gelang es, über die Größe der Absorption in Abhängigkeit von der Wellenlänge einerseits, dem Drucke und der Stromdichte im Absorptionsrohr andererseits, quantitative Angaben zu machen. Er fand als notwendige und hinreichende Bedingungen für den Eintritt der Absorption: 1. Gleichzeitiges Leuchten beider Röhren und 2. genügend starke Anregung des Absorptionsrohres. Der zweiten Bedingung wird nach R. Ladenburg Genüge geleistet, wenn man parallel zum anregendem Induktorium eine Kapazität schaltet.

Bei meiner Anordnung mußte ich zuerst jene Strom- und Druckverhältnisse aufsuchen, bei denen die zweite Bedingung erfüllt war. Die entsprechenden Versuche wurden bei elektrisch hintereinander geschalteten

* R. Ladenburg, Verh. D. Phys. Ges. **10**, 550, 1908; **12**, 55 und 550, 1910.

Röhren ausgeführt, sowohl mit gewöhnlichen Induktorschwingungen mit parallel geschalteter Kapazität, als auch bei den hohen Frequenzen, bei denen die eigentlichen Versuche ausgeführt wurden. Bei den auf diese Weise festgestellten Arbeitsbedingungen war es von Wichtigkeit, die Reinheit der Ventilwirkung der Holtzschen Röhren festzustellen. Dazu wurden die Ventilröhren so aufgestellt, daß ihre Trichter sich in einer Geraden befanden und mit einem Fernrohr über einen rotierenden Spiegel beobachtet werden konnten. Bei reiner Ventilwirkung hatte das Spiegelbild die Form der Fig. 2a. Führte eine Änderung der Versuchsbedingungen eine Verschlechterung der Ventilwirkung herbei, so nahm das Bild das Aussehen der Fig. 2b an und bei völligem Versagen der Ventilwirkung ging 2b in 2c über. Kommutieren des anregenden Induktoriums verwandelte das Bild 2a in 2d. Das heißt, ließ bei 2a die rechte Ventilröhre die

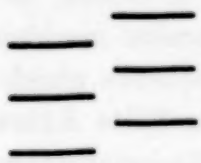


Fig. 2a.

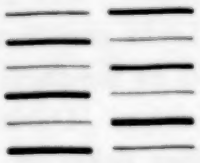


Fig. 2b.

Fig. 2c.

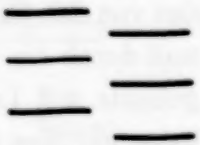


Fig. 2d.

erste Hälfte der Schwingungen durch, so tat es nach dem Kommutieren die linke Ventilröhre, was sich durch die angedeutete Vertauschung der Streifenplätze äußerte.

Während der eigentlichen Versuche wurden außer den Ventilröhren auch die Emissions- und die Absorptionsröhre im rotierenden Spiegel abwechselnd in Intervallen von je zwei Minuten kontrolliert.

Zur Feststellung einer Absorption bedarf es nun der Angabe dreier Größen der Intensität:

1. der Emissionsröhre: *Ie*,
2. der Absorptionsröhre: *Ia*,
3. die sich nach Durchgang des Lichtes der Emissionsröhre durch die Absorptionsröhre ergibt: *Iea*.

Absorption ist vorhanden, falls $Ie + Ia > Iea$, nicht hingegen, wenn $Ie + Ia = Iea$. Diese drei Größen ergeben sich aus den entsprechenden drei Aufnahmen:

1. das Spektrum der Emissionsröhre allein wird erhalten von dem unteren Schenkel der Kapillare;
2. das Spektrum der Absorptionsröhre allein;
3. das Spektrum des aus beiden Röhren gemeinsam stammenden Lichtes.

Natürlich mußten alle drei Aufnahmen unter denselben physikalischen und photographischen Bedingungen gemacht werden. Die Schwärzungen wurden photometrisch gemessen und die ihnen entsprechenden Lichtintensitäten, in einer willkürlichen Einheit ausgedrückt, in die obige Gleichung eingesetzt. Zu diesem Zwecke verwendete ich einen Goldbergschen Graukeil mit gegebener Keilkonstante, der auf eine Platte derselben Sorte kopiert. Diese Kopie wurde gleichzeitig im gleichen Entwickler mit den Spektralaufnahmen entwickelt. Die Schwärzungen der Spektralaufnahmen wurden mit denen der Graukeilaufnahme photometrisch verglichen. Die Spektrallinien wurden immer parallel und bei allen Platten im gleichen Abstand vom Bilde des oben erwähnten Fadens *F* photometriert.

Die Verhältnisse meiner Anordnung gestatteten insofern eine Vereinfachung, als die Größen *Ie* und *Iea* während eines Versuches durch eine einzige Aufnahme (durch Verwendung der U-förmigen Emissionsröhre) gewonnen wurden. Überdies war die Intensität der Absorptionsröhre relativ zur Emissionsröhre so schwach, daß sie in der gleichen Expositionszeit keine meßbare Schwärzung ergab. Infolge dieses Umstandes, daß *Ia* gegenüber *Ie* verschwindet, genügen zur Auswertung der Beziehung $Ie + Ia \gtrless Iea$ die beiden Größen *Ie* und *Iea*. Dadurch werden diejenigen Fehlerquellen, die beim Vergleich der Ergebnisse zweier getrennt voneinander ausgeführten Versuche durch die Schwankungen der Bedingungen hervorgerufen werden, ausgeschaltet.

Allerdings mußte ich mich davon überzeugen, daß beide Schenkel der U-förmigen Emissionsröhre in gleichen Zeiten gleiche Schwärzungen hervorriefen; dazu wurde mit beiden Schenkeln der Emissionsröhre eine Aufnahme gemacht. Damit bei diesen Kontrollversuchen die Entladungsbedingungen im Emissionsrohr ungeändert blieben, ersetzte ich hierbei die ausgeschaltete Absorptionsröhre durch einen äquivalenten induktionslosen Widerstand (Silitstab). Dieser wurde so lange geändert, bis der Schwingungskreis dieselbe Dämpfung hatte wie bei eingeschalteter Absorptionsröhre. Die Dämpfung bestimmte ich mit Hilfe eines lose gekoppelten Schwingungskreises. Solche Kontrollaufnahmen zur Feststellung der Äquivalenz beider Schenkel der Emissionsröhre und der Konstanz der übrigen Anordnung wurden vor und nach jedem Versuche gemacht.

Messung der Absorption bei verschiedenen Anregungsbedingungen. 1. Versuche mit hintereinander geschalteten Röhren und Induktoranregung mit parallel geschalteter Kapazität.

Wie zu ersehen, ist unter den angegebenen Bedingungen, bei hintereinander geschalteten Röhren und Induktoranregung mit parallel geschalteter Kapazität Absorption vorhanden.

Druck im Rohr A 0,6 mm, Kapazität 4000 cm, Spannung an A 5000 Volt.

Nummer der Aufnahme	Absorption %
73	28
73 a	32
79	9
79 a	20
85	37
91	17
	Mittel: 24

2. Versuche mit hochfrequenten Schwingungen bei hintereinander geschalteten Röhren.

A. Frequenz 10^5, Druck im Rohr A 0,6 mm, Kapazität 2000 cm, Spannung an A 5000 Volt.

Nummer der Aufnahme	Absorption %
103	22
103 a	12
	Mittel: 17

B. Frequenz $2 \cdot 10^5$, Druck im Rohr A 0,6 mm, Kapazität 2000 cm, Spannung an A 5000 Volt.

Nummer der Aufnahme	Absorption %
122	40
122 a	30
122 b	30
	Mittel: 33

C. Frequenz $5 \cdot 10^5$, Druck im Rohr A 0,45 mm, Kapazität 1000 cm, Spannung an A 2500 Volt.

Nummer der Aufnahme	Absorption %
207	16
211	15
	Mittel: 15,5

Die Tabellen 2 A., B., C. zeigen, daß unter den angegebenen Bedingungen, bei Hintereinanderschaltung der Röhren und Anregung mit hochfrequenten Schwingungen, wie zu erwarten, stets Absorption vorhanden war.

3. Versuche mit hochfrequenten Schwingungen und phasenverschobener Anregung.

Frequenz 10^6, Druck im Rohr A 0,6 mm, Kapazität 2000 cm, Spannung an A 5000 Volt.

Nummer der Aufnahme	Absorption %
141	+ 4
146	—14
154	— 6
154 a	+ 6
154 b	— 9
Mittel:	— 4

Diese Tabelle zeigt, obgleich die Bedingungen dieselben sind, wie in der Tabelle 2 A., im Mittel keine Absorption.

4. Versuche mit hochfrequenten Schwingungen und phasenverschobener Anregung.

Frequenz $2 \cdot 10^5$, Druck im Rohr A 0,6 mm, Kapazität 2000 cm, Spannung an A 5000 Volt.

Nummer der Aufnahme	Absorption %
98	— 4
110	— 9
110 a	— 1,5
116	— 1
116 a	+ 1,5
127	— 7
135	— 1
135 a	— 4,5
135 b	+ 2,5
Mittel:	— 2,5

Diese Tabelle, bei der die Bedingungen denen der Tabelle 2 B. entsprechen, zeigt dank der phasenverschobenen Anregung im Mittel keine Absorption.

5. Versuche mit hochfrequenten Schwingungen und phasenverschobener Anregung.

Auch diese Tabelle zeigt bei phasenverschobener Anregung im Mittel keine Absorption.

Ich habe auch Messungen bei einer Frequenz von $5 \cdot 10^5$ angestellt. Bei dieser Frequenz war der rotierende Spiegel nicht imstande, die

Frequenz $3 \cdot 10^5$, Druck im Rohr A 0,5 mm, Kapazität 1000 cm, Spannung an A 5000 Volt.

Nummer der Aufnahme	Absorption %
160	+ 8
165	0
165 a	0
171	+ 1
171 a	— 3
182	— 2
187	0
187 a	— 10
	Mittel: — 1

Streifen genügend zu trennen, so daß die Kontrolle der Ventilwirkung dadurch sehr erschwert wurde. Das verursachte eine große Unsicherheit in den Messungen, die auch wirklich eine relativ sehr große Streuung ergaben (zwischen + 15% bis — 15%). Zwar ergaben auch diese Messungen im Mittel keine Absorption, aber, der Unsicherheit der Kontrolle wegen, kann man aus diesem Resultat keine bindenden Schlüsse ziehen.

Diskussion der Fehlerquellen, Meßgenauigkeit und Ergebnisse. Erhebliche Fehler konnten durch eine eventuelle unreine Ventilwirkung der Holtzschen Röhren hervorgerufen werden. Tritt diese im Absorptionsrohr allein auf, so wird dadurch Absorption hervorgerufen. Es leuchten nämlich zeitweise beide Röhren gleichzeitig und gleichphasig, was nach den obigen Ausführungen unter den gegebenen Bedingungen Absorption ergeben muß. Unreine Ventilwirkung im Emissionsrohr bewirkt hingegen eine scheinbare Verkleinerung der wahren Absorption. Die Versuche, die eine „negative“ Absorption zeigten, sind wohl durch eine solche unreine Ventilwirkung im Emissionsrohr zu erklären. Ist die Ventilwirkung in beiden Röhren gleichzeitig teilweise unrein, so läßt sich über die Richtung des gesamten Einflusses nichts Bestimmtes aussagen. Daß diese Fehlerquelle meine Messungen in einigen Fällen beeinflußte, sieht man aus der Streuung der Werte in den angegebenen Tabellen. Die Beeinflussung steigerte sich bei den

Aufnahmen, die eine längere Expositionszeit erforderten, weil die Aufrechterhaltung der Konstanz der Entladungsbedingungen, trotz dauernder Kontrolle mit dem rotierenden Spiegel, erschwert wurde.

Alle Versuche mit hintereinander geschalteten Röhren ergaben, wie auch zu erwarten war, positive Werte für die Absorption und in keinem Falle (trotz der Streuung) negative Werte, gleichgültig, ob sie mit Hochfrequenz oder Niederfrequenz ausgeführt wurden. Das erklärt sich dadurch, daß bei Versuchen mit hintereinander geschalteten Röhren ein Versagen der Ventilwirkung keine Rolle spielte.

Bei phasenverschobener Anregung ergaben sich im Mittel kleine negative Werte der Absorption, was auf die oben angeführte Fehlerquelle zurückzuführen ist.

Aus den angegebenen Tabellen ist zu ersehen, daß bis zu Frequenzen von $5 \cdot 10^5$ keine Absorption festgestellt wurde. Daraus folgt, daß die Lebensdauer des absorptionsfähigen Zustandes von H unterhalb 10^{-6} sec liegt (bei einem Druck von ungefähr 0,5 mm).

Zusammenfassung.

1. Es wurden mit Hilfe von phasengesteuerten schnellen, gedämpften elektrischen Schwingungen als Anregung und Holtzschen Ventilröhren als Gleichrichter die Absorptionsverhältnisse in angeregtem Wasserstoff untersucht.

2. Es ergab sich, daß die Lebensdauer des zur Absorption notwendigen Zustandes kleiner als 10^{-6} sec ist.

Zum Schlusse spreche ich Herrn Professor Rausch von Traubenberg meinen herzlichen Dank für Anregung und ständiges Interesse an meiner Arbeit aus. Herrn Dr. F. Weil danke ich für ständige Hilfsbereitschaft.

Prag, Physikalisches Institut der Deutschen Universität.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Hat das Aluminium einen Umwandlungspunkt?

Von **Alfred Schulze.**

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 17. April 1928.)

Auf Grund von Messungen des elektrischen Widerstandes an Aluminium verschiedenen Reinheitsgrades wird gezeigt, daß ein Umwandlungspunkt bis 610° nicht vorhanden ist. Die thermische Ausdehnung ist in diesem Falle keine geeignete Größe zur Untersuchung der Konstitution.

Ob Aluminium einen Umwandlungspunkt besitzt, ist gerade in letzter Zeit wieder eine häufig diskutierte Frage und aus dem Grunde von so großer Wichtigkeit, weil die Vorgänge der Vergütung einer Reihe von Aluminiumlegierungen eine ungeheure praktische Bedeutung erlangt haben und einer einwandfreien theoretischen Erklärung harren. Es sind die verschiedensten Methoden angewandt worden, die teils für, teils gegen die Existenz einer allotropen Umwandlung sprechen. So stellte H. Reimann* auf einer Abkühlungskurve, die er mit 200 g Hüttenaluminium aufnahm, eine geringe Verzögerung bei 575° C fest, während Gwyer** und R. Vogel*** mit allerdings kleineren Aluminiummengen keine solche Verzögerungen nachweisen konnten.

Cohen**** fand, daß die Temperaturkurve der spezifischen Wärme von Aluminium Unregelmäßigkeiten aufwies und Laschtschenko †, daß diese Kurve einen diskontinuierlichen Anstieg zwischen 580 und 590° besitzt. Hiernach sollte eine Wärmeabsorption von 3,5 cal für das Gramm Aluminium vorhanden sein. Zu ähnlichen Ergebnissen kam auch Le Verrier †† bei 535°. Auf Grund von mechanisch-technischen Untersuchungen über Aluminium-Zinklegierungen schloß O. Tiedemann ††† ebenfalls auf das Vorhandensein eines Umwandlungspunktes für Aluminium bei 560°.

Thermische Analysen, die in dem Bureau of Standards an 99,6%igem Aluminium ausgeführt sind, zeigten entsprechend dem Erstarren oder In-

---

* H. Reimann, ZS. f. Metallkde. **14**, 119, 1922.
** A. G. C. Gwyer, ZS. f. anorg. Chem. **57**, 136, 1908.
*** R. Vogel, ebenda **107**, 272, 1919.
**** E. Cohen, Proc. Akad. Amsterdam **17**, 200, 1914.
† J. Laschtschenko, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**, 311, 1914.
†† M. Le Verrier, C. R. **114**, 907, 1892.
††† O. Tiedemann, ZS. f. Metallkde. **18**, 18, 1926.

lösunggehen der eutektischen Legierungsbestandteile Al-Fe und Al-Si thermische Effekte bei 639 bzw. 560°. Sonst konnten keine thermischen Effekte festgestellt werden.

Auf Grund dilatometrischer Untersuchungen von Honda und Igarasi* an reinem Aluminium (99,68%) ergab sich, daß bis zu 550° von einer Umwandlung nichts zu merken ist; diese beiden Forscher konnten nachweisen, daß etwa auftretende Unregelmäßigkeiten in der Kurve der thermischen Ausdehnung von Verunreinigungen, insbesondere von Silicium herrührten. Ebenso fanden Sauder und Hidnert** auf der Ausdehnungskurve eines Aluminiums mit nur 0,25% Beimengungen zwischen 0 und 600° keine Anzeichen, die auf einen Umwandlungspunkt hinweisen.

Neuerdings untersuchte M. Haas*** sehr reines Hoope-Aluminium das als Verunreinigungen 0,044% Si, 0,040% Fe und 0,07% Cu enthielt. Er bestimmte mit Hilfe eines Differentialdilatometers die thermische Ausdehnung und fand, daß bis 610° keine Umwandlung auftritt.

Es besteht nun noch die Möglichkeit, daß das Aluminium aus der Schmelze in einer metastabilen Form kristallisiert, die durch bestimmte geringe Zusätze sich in die stabile Form umwandelt. Daß diese Vermutung nicht unberechtigt ist, zeigen die Untersuchungen von Gwyer**** und Vogel†. Ersterer setzte zu Aluminium einmal Kobalt, ein anderes Mal Nickel zu und fand auf den Abkühlungskurven schwache Haltepunkte bei 550°; die Bildung einer neuen Kristallart, welche diese Wärmeentwicklung bei 550°, die unterhalb der eutektischen Temperatur von 657 bzw. 630° liegt, begleitet, konnte nicht nachgewiesen werden. Vogel fand in den Legierungen des Aluminiums mit 1 bis 8% Magnesium Haltepunkte bei 584°, mit 2 bis 5% Kupfer bei 513 bis 519° und bei gleichzeitiger Anwesenheit von Magnesium und Kupfer Haltepunkte zwischen 557 und 564°, wobei ebenfalls keine Kristallneubildung festgestellt werden konnte. Bei den Aluminium-Eisenlegierungen treten derartige Effekte nicht auf. Diese Beobachtungen wurden nach Vogel dahin ausgelegt, daß entweder die Umwandlung des Aluminiums bei etwa 560° durch geringe Menge von Ni, Co, Mg und Cu beschleunigt wird, wie dies beispielsweise von G. D. Roos†† bei der Umwandlung der Ver-

* K. Honda und J. Igarasi, Science Rep. Tôhoku Univ. **12**, 305, 1924.
** W. H. Sauder und P. Hidnert, Scient. Pap. Bur. of. Stand. **17**, 497, 1922.
*** M. Haas, ZS. f. Metallkde. **19**, 404, 1927.
**** A. G. C. Gwyer, ZS. f. anorg. Chem. **57**, 136, 1908.
† R. Vogel, ebenda **107**, 272, 1919.
†† G. D. Roos, ebenda **94**, 358, 1916.

bindung Hg_5Tl_2 bei 10,36° C durch Einwirkung von Blei behauptet wird, oder daß das Aluminium aus der Schmelze in einer instabilen Form kristallisiert und diese durch geringe Zusätze von Ni, Co, Mg und Cu sich spontan zwischen 513 und 584° in die stabile Form umwandelt.

A. Müller* schloß daraufhin weiter: Wenn also das eisenhaltige Handelsaluminium bei Zimmertemperatur als instabile Form vorliegen würde, und ferner ein Aluminium mit kleinen Mengen von Nickel und Kobalt als stabile Form, so wäre zu erwarten, daß die Härte beider Formen verschieden ist. Um hierüber eine Entscheidung zu treffen, stellte A. Müller Aluminiumschmelzen mit 2 % Kobalt und 1 % Nickel her und temperte nach schwacher Kaltbearbeitung zur Herstellung eines großen Aluminiumkornes 3 Stunden bei 600° und bestimmte die Härte dieser Legierungen. In gleicher Weise wurden Proben von Handelsaluminium mit 0,25 und 1,75 % Eisen untersucht. Hierbei ergaben sich jedoch Härteunterschiede, die nur innerhalb der Beobachtungsfehler lagen, woraus folgt, daß Aluminium nicht etwa in einer instabilen Form aus der Schmelze kristallisiert.

Somit wären nach den bisher angeführten Untersuchungen die Unregelmäßigkeiten, die in den verschiedenen Kurven zwischen 500 und 600° auftreten, nicht durch eine allotrope Umwandlung des Aluminiums, sondern durch das Inlösunggehen von eutektischen Legierungsbestandteilen zu erklären. Gwyer und Phillips** bestätigen dies ebenfalls in einer soeben erschienenen Arbeit, in der sie die Zustandsdiagramme der Legierungssysteme Al-Si, Al-Fe und Al-Si-Fe eingehend untersuchen.

Immerhin ist dadurch noch immer nicht der volle einwandfreie Beweis erbracht, daß ganz reines Aluminium keinen Umwandlungspunkt besitzt. Denn die Untersuchungen in der Reichsanstalt haben ergeben, daß beim Aluminium die Messungen der thermischen Ausdehnung, aus denen in erster Linie die oben angeführten Schlußfolgerungen gezogen sind, verhältnismäßig unempfindlich gegen konstitutionelle Einflüsse sind, und daß Unregelmäßigkeiten, die anderweitig (z. B. durch das Verhalten des elektrischen Widerstandes) noch gut festzustellen sind, bei den dilatometrischen Kurven nicht mehr zu finden sind.

Aus diesem Grunde sind Messungen des elektrischen Widerstandes bis oberhalb 600° an mehreren Aluminiumsorten verschiedenen Reinheitsgrades (bis zu dem reinsten Aluminium, das heutzutage hergestellt werden

* A. Müller, Diss. Göttingen, 1926; vgl. auch ZS. f. Metallkde. **19**, 414, 1927.
** A. G. C. Gwyer und C. Phillips, Journ. Inst. of Metals 1927, Nr. 443.

kann) durchgeführt worden; außerdem noch zum Vergleich Messungen der thermischen Ausdehnung. Erst wenn an dem sehr reinen Aluminium der elektrische Widerstand, der bekanntlich das empfindlichste Reagens auf konstitutionelle Änderungen darstellt, keine Anzeichen für eine allotrope Umwandlung aufweist, dürfte der einwandfreie Beweis für ihr Nichtvorhandensein erbracht sein.

Für die Messung des elektrischen Widerstandes standen drei Aluminiumsorten verschiedenen Reinheitsgrades zur Verfügung. Die erste Aluminiumsorte hatte einen Reingehalt von 99,6 % Al; die Verunreinigungen waren:

$$0{,}18\,\mathrm{Fe} + 0{,}22\,\mathrm{Si} + 0{,}01\,\mathrm{C}.$$

Die zweite Sorte hatte einen Reingehalt von 99,9 %; sie war seinerzeit von F. und W. Mylius* nach einem von ihnen angegebenen Verfahren gereinigt. Der Eisengehalt betrug in diesem Aluminium nur etwa 0,04 %.

Die dritte Sorte endlich hatte einen Reingehalt von 99,94 % Al, das reinste Aluminium, das wohl bisher überhaupt hergestellt ist. Es kommt von der Aluminium-Compagny of America und ist in liebenswürdiger Weise von Herrn Professor Guertler zur Verfügung gestellt worden.

Das Al 99,6 und 99,9 war in Drahtform von 0,2 bis 0,25 mm Stärke vorhanden und wurde auf Glimmerkreuze als Widerstandsthermometer gewickelt. Die vier Zuleitungen bestanden aus Aluminiumdraht und waren an den Enden des Widerstandes angeschweißt **. Das Aluminium 99,94 war von einem Blech abgeschnitten und hatte eine Länge von 15 cm, eine Breite von 0,5 cm und eine Dicke von 0,1 mm. Das Blech war U-förmig gebogen; an den Enden waren Al-Drähte für die Stromzuführung angenietet. In einem Abstand von etwa 1 cm von den Enden waren die Drähte für die Abnahme des Potentials angeschraubt (siehe Fig. 1)***.

Fig. 1.

---

* F. und W. Mylius, ZS. f. anorg. Chem. **114**, 33, 1920.

** Diese beiden Proben sind bereits von L. Holborn (Ann. d. Phys. **59**, 145, 1919) in seinen Untersuchungen „Über die Abhängigkeit des Widerstandes reiner Metalle von der Temperatur" benutzt worden.

*** Silberdrähte als Zuleitungsdrähte zu verwenden, hat sich nicht bewährt, da das Silber sich in den höheren Temperaturen auf dem Aluminium niederschlägt und dadurch erhebliche Widerstandsänderungen, sowie auch scheinbar eine starke Schmelzpunkterniedrigung hervorruft.

Alle drei Aluminiumproben befanden sich in evakuierten Porzellanrohren. Sie wurden einzeln in einem großen Heraeusofen montiert. Zur Messung der Temperatur dienten zwei Thermoelemente aus Silber-

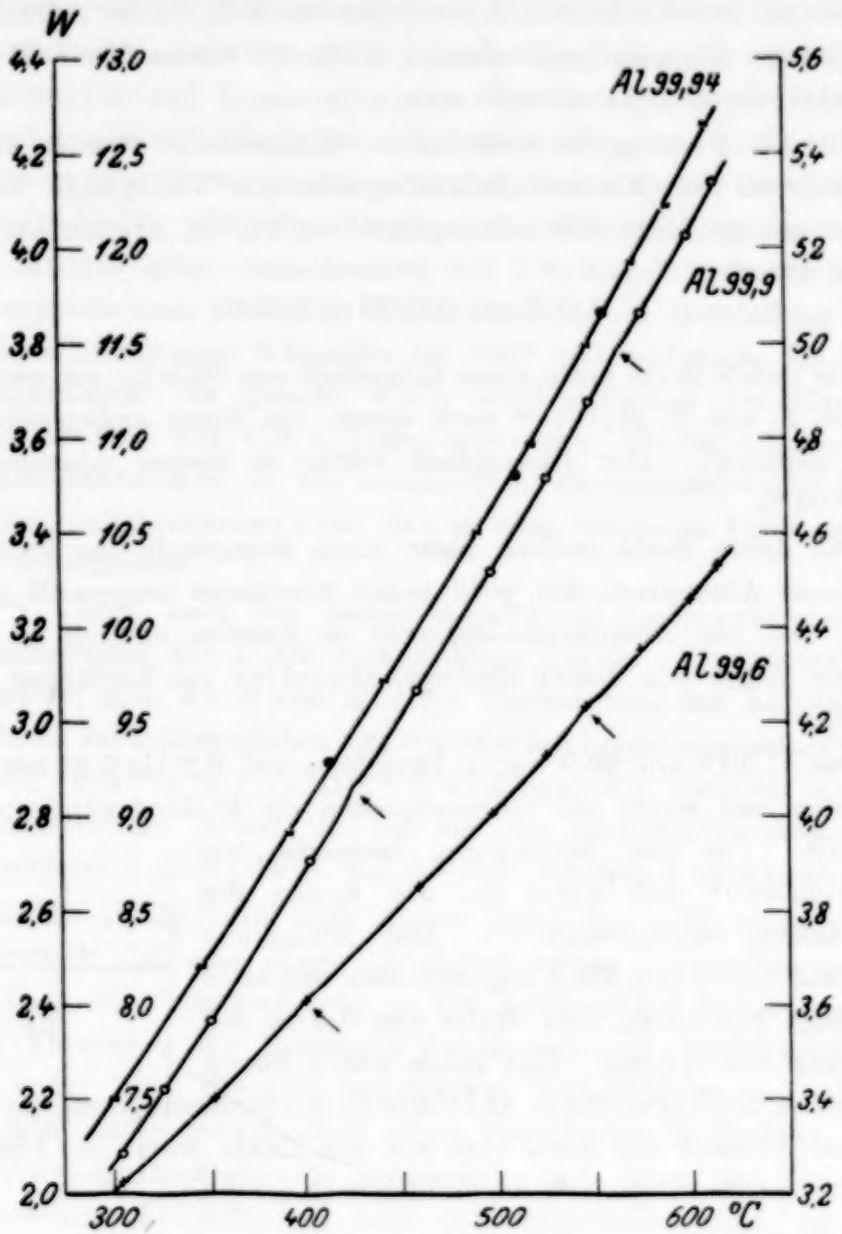


Fig. 2.
Der elektrische Widerstand von Aluminium verschiedenen Reinheitsgrades in Abhängigkeit von der Temperatur.

Konstantan. Die Widerstandsmessung erfolgte mit Hilfe eines Dieselhorstschen Kompensationsapparates*. Vor Beginn der Messung wurden

* An der Herstellung der Widerstandsthermometer, sowie an den Widerstandsmessungen ist der technische Sekretär Herr Gutmann beteiligt.

die drei Aluminiumproben längere Zeit auf der Temperatur von 615 bis 620° C geglüht.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 1, 2 und 3 zusammengestellt; die graphische Darstellung, bei der der Widerstandsverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben ist, findet sich in Fig. 2. Wie daraus zu ersehen ist, haben die Widerstandskurven des Al 99,6 und Al 99,9 oberhalb 400° einen Knick, der auf den Siliciumgehalt zurückzuführen ist. Dies ist bereits früher gefunden, wie oben erwähnt, und neuerdings durch systematische Messungen an Al-Si-Legierungen, die in dem Institut von W. Guertler gerade zum Abschluß gebracht sind, bestätigt worden. Diese Unstetigkeit ist durch das Inlösunggehen der eutektischen Legierungsbestandteile zu erklären.

Tabelle 1.

Der elektrische Widerstand von Al 99,6.

t °C	W_t in Ω	$\Delta W \cdot 10^2$	t °C	W_t in Ω	$\Delta W \cdot 10^2$
305,0	$2{,}0268_1$	0	525,4	$2{,}9303_6$	$7{,}60_5$
351,4	$2{,}2010_3$	0	545,5	$3{,}0352_8$	$10{,}64_1$
400,7	$2{,}4148_7$	$2{,}87_5$	575,0	$3{,}1527_6$	$11{,}22_3$
459,1	$2{,}6521_3$	$4{,}67_5$	600,0	$3{,}2602_0$	$12{,}58_0$
497,3	$2{,}8046_4$	$5{,}58_3$	614,1	$3{,}3308_8$	$14{,}35_4$

Tabelle 2.

Der elektrische Widerstand von Al 99,9.

t °C	W_t in Ω	$\Delta W \cdot 10^2$	t °C	W_t in Ω	$\Delta W \cdot 10^2$
304,3	$3{,}2855_1$	0	525,7	$4{,}7172_1$	$7{,}29_9$
349,8	$3{,}5647_4$	0	548,6	$4{,}8792_0$	$9{,}44_4$
403,0	$3{,}9086_3$	$1{,}74_1$	575,3	$5{,}0684_6$	$11{,}98_4$
458,4	$4{,}2679_3$	$3{,}67_2$	599,5$_5$	$5{,}2284_4$	$13{,}10_0$
497,4	$4{,}5243_1$	$5{,}37_6$	613,8	$5{,}3396_1$	$15{,}47_2$

Tabelle 3.

Der elektrische Widerstand von Al 99,94.

t °C	W_t in Ohm	$\Delta W \cdot 10^2$	t °C	W_t in Ohm	$\Delta W \cdot 10^2$
299,3	$7{,}4973_2$	0	518,2	$10{,}974_4$	12,15
345,7	$8{,}2085_9$	0	547,3	$11{,}496_7$	19,78
391,4	$8{,}9168_1$	$0{,}76_8$	572,1	$11{,}929_5$	25,04
441,4	$9{,}7254_7$	$4{,}98_9$	589,7	$12{,}260_6$	31,17
489,9	$10{,}518_9$	9,99	609,4	$12{,}663_8$	41,29

Bei dem Al 99,6 zeigt sich ferner bei etwa 545° und bei Al 99,9 bei etwa 560° eine analoge, wenn auch nur sehr schwach ausgeprägte Erscheinung. Wenn man sich die eingehend von Gwyer und Phillips* untersuchten Zustandsdiagramme des ternären Systems Al-Fe-Si ansieht, so scheint diese Unstetigkeit der Anwesenheit des Eisens zugeschrieben werden zu müssen; sie ist viel geringer ausgeprägt als die bei 400° und nur bei Widerstandskurven zu erkennen, wenn die Messungen mit sehr großer Präzision ausgeführt sind. Die hier angeführten Zahlen geben nur eine Versuchsreihe wieder, während von diesen selbstverständlich mehrere durchgeführt sind, bei denen die oben angeführten Unstetigkeiten immer wieder in derselben Weise erkennnbar sind. Um sie deutlicher ins Auge

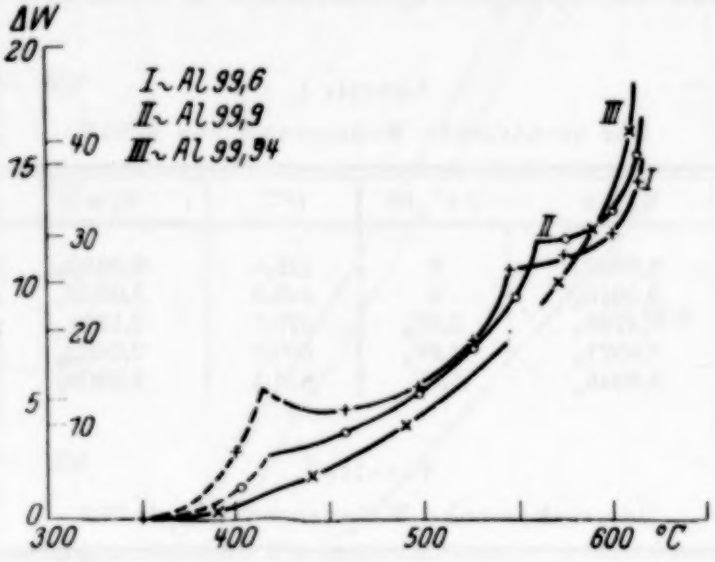


Fig. 3.

fallen zu lassen, ist in Fig. 3 eine empfindlichere Darstellung gewählt worden. Die hier ausgerechneten Kurven geben die Abweichung des Widerstandes (vgl. die letzte Spalte in den Tabellen 1 bis 3: ΔW) vom linearen Verlauf wieder; wie man sieht, werden jetzt die Unstetigkeitsstellen bei Al 99,6 und Al 99,9 deutlich sichtbar.

Was nun das reinste Al 99,94 anbetrifft, so sieht man aus der Fig. 2, daß hier die Widerstandskurve einen glatten Verlauf hat**; auch in Fig. 3 tritt dies deutlich in Augenschein.

Daraus folgt mit absoluter Sicherheit, daß das reine Aluminium bis 610° C keinen Umwandlungspunkt besitzt. Wenn mithin bei

* A. G. C. Gwyer und C. Phillips, Journ. Inst. of Metals 1927, Nr. 443.
** Die Beobachtungspunkte ⊗ sind bei fallender Temperatur erhalten.

einem Aluminium kleine Unstetigkeiten beobachtet werden, so sind dieselben stets auf Verunreinigungen zurückzuführen.

Außer dem elektrischen Widerstand ist an zwei Aluminiumsorten noch die thermische Ausdehnung gemessen worden. Die eine, Al *a* — ein Stab von 16,7 cm Länge und 6 mm Durchmesser — hatte ebenfalls einen

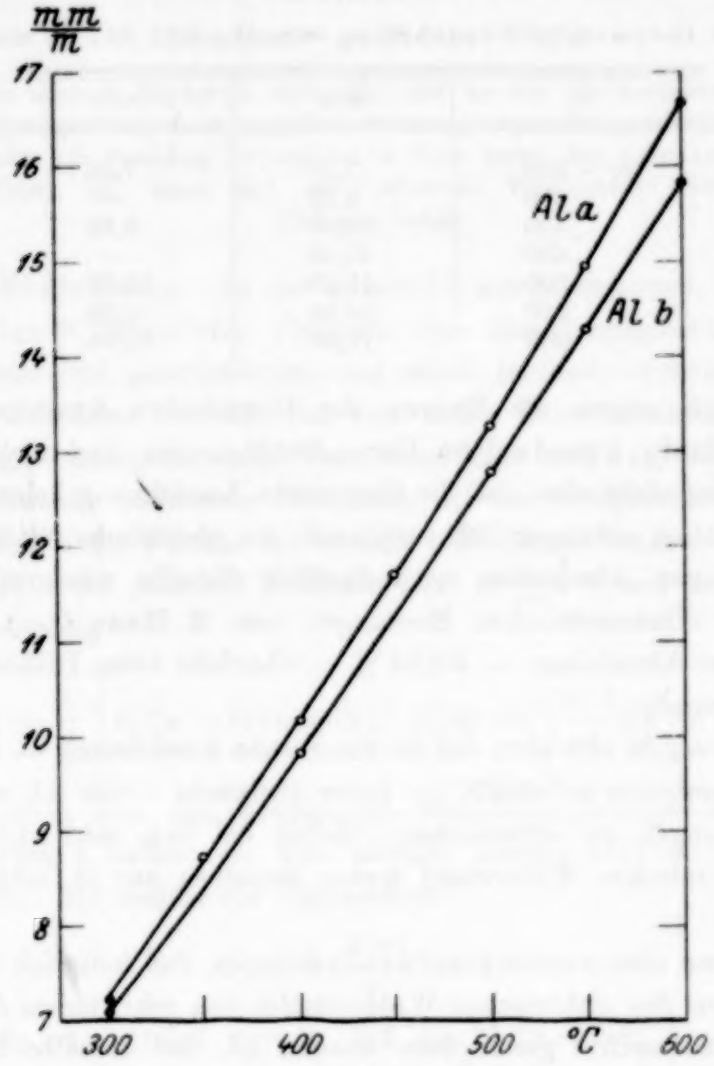


Fig. 4.
Die thermische Ausdehnung von Aluminium.

Reingehalt von 99,6 %*. Die andere Al *b* — ein Stab von 21,9 cm Länge und 7 mm Durchmesser — hatte etwa denselben Reinheitsgrad und war bis 400° C bereits früher** auf seine thermische Ausdehnung untersucht

* A. Schulze, Phys. ZS. **22**, 403, 1921.

** Dieser Stab stammt von demselben Material, an dem K. Scheel (Elektrotechn. ZS. **40**, 650, 1919) Ausdehnungsmessungen bis 500° ausgeführt hat. Die Kontrollmessungen bei 400° und 500° zeigen eine sehr gute Übereinstimmung.

worden. In beiden Fällen wurde die Rohrmethode angewandt*. Nach mehrstündigem Glühen bei 615° wurde die thermische Ausdehnung bis 600° gemessen; die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 4 zusammengestellt (siehe auch Fig. 4).

Tabelle 4.

Die thermische Ausdehnung von Al *a* und Al *b* in mm/m.

t^0	Al *a*	Al *b*
20 — 300	7,20	7,06
350	8,72	—
400	10,15	9,82
450	11,68	—
500	13,28	12,80
550	14,95	14,29
600	16,66	15,84

Hiernach zeigen die Kurven der thermischen Ausdehnung einen glatten Verlauf; irgendwelche Unregelmäßigkeiten sind nicht wahrzunehmen. Man sieht also, daß die thermische Ausdehnung keine Änderung der Konstitution erkennen läßt, während der elektrische Widerstand an dem 99,6 %igen Aluminium noch deutlich dieselbe wiedergibt. Somit wurden die dilatometrischen Messungen von M. Haas (l. c.) bestätigt, der an reinem Aluminium — 99,84 % — ebenfalls keine Diskontinuitäten feststellen konnte.

Daraus ergibt sich also, daß die thermische Ausdehnung — wenigstens was das Aluminium anbetrifft — keine geeignete Größe ist, um Konstitutionsänderungen zu untersuchen. Selbst bei dem sehr viel empfindlicheren elektrischen Widerstand treten dieselben nur in sehr geringem Maße hervor.

Man kann also zusammenfassend sagen, daß lediglich auf Grund der Messungen des elektrischen Widerstandes von sehr reinem Aluminium (99,94 %) einwandfrei geschlossen worden ist, daß dasselbe bis 610° C keine allotrope Umwandlung besitzt.

Charlottenburg, im Dezember 1927.

* F. Henning, Ann. d. Phys. **22**, 631, 1907.

Über Strahlungsgleichgewicht in den äußeren Schichten der Sterne. II.

Eindeutigkeitsbeweis für die Lösung des Problems von Milne.

Von **Eberhard Hopf** in Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 26. April 1928.)

Es wird der strenge Nachweis erbracht, daß in der Milneschen Theorie des Strahlungsgleichgewichts eines unendlich dicken, planparallel geschichteten Mediums die Temperatur als Funktion der optischen Tiefe unter der (ebenen) Grenze eindeutig bestimmt ist, wenn man die „effektive Temperatur" des strahlenden Mediums kennt.

§ 1. Einleitung. In der Arbeit I* wurde bewiesen, daß das von E. A. Milne** behandelte Problem des Strahlungsgleichgewichts in einem planparallel geschichteten, von seiner (ebenen) Oberfläche ins Unendliche reichenden Medium, das von außen keine Strahlung empfängt, eine strenge Lösung besitzt. Bezeichnet man mit $u(\tau) = \text{const}\, T^4(\tau)$ die Intensität der schwarzen Strahlung, die zur Temperatur $T(\tau)$ der in der optischen Tiefe τ unter der Grenze befindlichen (ebenen) Schicht gehört, so muß die positive Funktion $u(\tau)$ $(0 \leqq \tau < \infty)$ der singulären Integralgleichung

$$u(\tau) = \frac{1}{2}\int_0^\infty K(|\tau - t|)\, u(t)\, dt; \quad K(x) = \int_x^\infty \frac{e^{-s}}{s}\, ds = \int_1^\infty \frac{e^{-sx}}{s}\, ds \qquad (J)$$

genügen, wenn sich das Medium im Strahlungsgleichgewicht befindet. In der Arbeit I hatten wir eine strenge Lösung $u(\tau) = B(\tau)$ von (J) konstruiert. Sie besitzt die Eigenschaft

$$\lim_{\tau = \infty} \frac{B(\tau)}{\tau} = 1. \qquad (1)$$

Gleichzeitig war gezeigt worden, daß die Milneschen Approximationen an die strenge Lösung sehr gute sind. Jedoch war die wichtige Frage unbeantwortet geblieben, ob die Integralgleichung (J) außer den Lösungen $u(\tau) = \text{const}\, B(\tau)$ noch weitere positive Lösungen besitzt. Wir beantworten nunmehr diese Frage durch den

---

* Unter dieser Bezeichnung zitieren wir die Arbeit: E. Hopf, Zum Problem des Strahlungsgleichgewichts in den äußeren Schichten der Sterne. Strenge Lösung der singulären Integralgleichung von Milne. ZS. f. Phys. **46**, 374 ff., 1928.

** E. A. Milne, Radiative Equilibrium in the Outer Layers of a Star. Monthly Not. **81**, 361 ff., 1921.

Satz: Die positiven Lösungen $u(\tau)$ von (J) sind notwendig von der Form

$$u(\tau) = \text{const}\, B(\tau).$$

Bezeichnet man mit πF den „Nettostrom" der durch die Flächeneinheit der Oberfläche aus dem Medium austretenden Strahlung, so ergibt sich

$$F = 2\int_0^\infty u(t)\, K_1(t)\, dt; \quad K_1(t) = \int_1^\infty \frac{e^{-st}}{s^2}\, ds^*.$$

Für die „effektive Temperatur" T_e des strahlenden Mediums hat man bekanntlich $\frac{T_e^4}{T(0)^4} = \frac{F}{u(0)}$, also nach obigem Satze

$$\left(\frac{T_e}{T(0)}\right)^4 = 2\,\frac{\int_0^\infty B K_1\, dt}{B(0)}.$$

Da weiter $\frac{T(\tau)^4}{T(0)^4} = \frac{u(\tau)}{u(0)} = \frac{B(\tau)}{B(0)}$ ist, so folgt

$$T(\tau)^4 = T_e^4 \cdot \frac{B(\tau)}{2\int_0^\infty B K_1\, dt}.$$

Hieraus schließen wir:

Herrscht Strahlungsgleichgewicht im Medium, und tritt keine Strahlung von außen in das Medium hinein, so ist durch die Kenntnis des Wertes von T_e die Temperatur einer in gegebener optischer Tiefe befindlichen Schicht eindeutig bestimmt.

§ 2. Beweis des Eindeutigkeitssatzes. Zum Beweise benötigen wir den

Hilfssatz: Eine für alle genügend großen Werte von τ positive Lösung $u(\tau)$ von (J) ist notwendig für jeden Wert von τ positiv.

Es ist dies der Satz 1 der Arbeit I. Ist nun $u(\tau)$ eine ständig positive Lösung von (J), so bestimmen wir die Zahl $\lambda \geqq 0$ durch

$$\liminf_{\tau = \infty} \frac{u(\tau)}{B(\tau)} = \lambda.$$

Nach Definition ist dann, unter ε eine beliebig klein wählbare positive Zahl verstanden, $\frac{u(\tau)}{B(\tau)} > \lambda - \varepsilon$ für alle genügend großen τ, d. h. die

* Dies folgt leicht aus den Formeln (5) und (17) bei E. A. Milne, l. c.**.

Funktion $u - (\lambda - \varepsilon) B$, die auch Lösung von (J) ist, ist für alle genügend großen τ, somit nach dem Hilfssatz, für jedes τ positiv*. Also ist für beliebiges $\varepsilon > 0$ und jedes τ $u - (\lambda - \varepsilon) B > 0$ und daher $(\varepsilon \to 0)$

$$\bar{u}^x = u - \lambda B \geqq 0 \text{ für alle } \tau.$$

Die Lösung $\bar{u}^x(\tau)$ genügt nach dem Obigen der Bedingung

$$\lim_{\tau = \infty} \inf \frac{\bar{u}^x(\tau)}{B(\tau)} = 0,$$

also wegen (1) der Bedingung

$$\lim_{\tau = \infty} \inf \frac{\bar{u}^x(\tau)}{\tau} = 0.$$

Wenn wir zeigen, daß $\bar{u}^x(\tau) \equiv 0$ sein muß, so wäre notwendig $u \equiv \lambda B$, und damit unser Satz bewiesen. Erlauben wir uns, statt $\bar{u}^x$ wieder u zu schreiben, so haben wir also nur noch den Beweis des folgenden Satzes zu liefern:

Satz 1. Eine der Bedingung

$$\lim_{\tau = \infty} \inf \frac{\bar{u}(\tau)}{\tau} = 0$$

genügende nichtnegative Lösung $u(\tau)$ von (J) ist notwendig identisch gleich Null.

Beweis: Die Integralgleichung (J) lautet:

$$u(\tau) = \frac{1}{2} \int_0^\infty u(t)\, dt \int_1^\infty \frac{e^{-s|\tau - t|}}{s}\, ds.$$

Ist $u(\tau)$ eine nichtnegative Lösung, so dürfen wir wegen der Nichtnegativität des Integranden hier die Reihenfolge der Integrationen vertauschen. Setzen wir dann

$$v(\tau, s) = \frac{1}{2s} \int_0^\infty e^{-s|\tau - t|} u(t)\, dt, \tag{J$_1$}$$

so folgt

$$u(\tau) = \int_1^\infty v(\tau, s)\, ds. \tag{J$_2$}$$

---

* Aus diesem Gedankengang resultiert auch, daß notwendig $\lambda < +\infty$ ist; denn wäre $\lambda = +\infty$, so nehme man statt des oben betrachteten $\lambda - \varepsilon$ irgend eine endliche positive Zahl λ'. Dann folgte $u(\tau) > \lambda' B(\tau)$ für jeden Wert von λ', was unmöglich ist.

(J_1) und (J_2) sind äquivalent mit (J). Schreiben wir (J_1) in der Form

$$2s\,v(\tau,s) = e^{-s\tau}\int_0^\tau e^{st}u\,dt + e^{s\tau}\int_\tau^\infty e^{-st}u\,dt,$$

so dürfen wir zweimal nach τ differenzieren; die einfache Rechnung ergibt

$$2\frac{\partial v(\tau,s)}{\partial t} = -e^{-s\tau}\int_0^\tau e^{st}u\,dt + e^{s\tau}\int_\tau^\infty e^{-st}u\,dt, \tag{2}$$

$$\frac{\partial^2 v(\tau,s)}{\partial\tau^2} = s^2 v(\tau,s) - u(\tau). \tag{3}$$

Aus (3) folgern wir

$$\frac{\partial^2}{\partial\tau^2}\int_1^\infty \frac{v(\tau,s)}{s^2}\,ds = \int_1^\infty \frac{\partial^2 v}{\partial\tau^2}\frac{ds}{s^2} = \int_1^\infty v\,ds - u = 0.$$

Infolgedessen ist

$$\int_1^\infty \frac{v(\tau,s)}{s^2}\,ds = a\tau + b;\quad \tau \geqq 0. \tag{4}$$

Ist nun $u(\tau) \geqq 0$, so ist nach (J_1) auch $v(\tau,s) \geqq 0$ und somit in (4) $a \geqq 0$ und $b \geqq 0$. Durch einen Kunstgriff zeigen wir, daß unter den Voraussetzungen von Satz 1 $a = 0$ sein muß; denn es ist

$$a\tau + b = \int_1^\infty \frac{v}{s^2}\,ds \leqq \int_1^\infty v\,ds = u(\tau),$$

und daher $0 = \liminf_{\tau=\infty} \frac{u(\tau)}{\tau} \geqq \lim_{\tau=\infty} \frac{a\tau+b}{\tau} = a$. Aus $a \geqq 0$ und $a \leqq 0$ folgt aber $a = 0$.

Diese Folgerung, daß $a = 0$ sein muß, ist nun entscheidend für die folgenden Überlegungen. Nach (4) ist

$$a = \int_1^\infty \frac{\partial v(\tau,s)}{\partial\tau}\frac{ds}{s^2}.$$

Setzen wir hier speziell $\tau = 0$, so folgt mit Rücksicht auf (2) mit $\tau = 0$

$$a = \frac{1}{2}\int_1^\infty\int_0^\infty \frac{e^{-st}}{s^2}\,u(t)\,dt\,ds = \frac{1}{2}\int_0^\infty K_1(t)\,u(t)\,dt = 0,$$

was wegen der Nichtnegativität des Integranden nur möglich ist, wenn $u(\tau)$ identisch gleich Null ist.

Der letzte Teil des hiermit erbrachten Beweises besitzt übrigens einen durchsichtigen physikalischen Hintergrund. Ein Vergleich mit den Ausführungen am Ende von § 1 zeigt nämlich, daß die beim Beweise auftretende Größe a bis auf einen numerischen Faktor gleich dem „Nettostrom" der aus der Oberfläche des Mediums austretenden Strahlung ist. Ist nun $a = 0$, so haben wir einen Gleichgewichtszustand, bei dem keine Strahlung von außen nach innen (dies nach Voraussetzung!) und keine Strahlung von innen nach außen erfolgt. Dies kann bei einer Strahlung durchlassenden Oberfläche offenbar nur dann der Fall sein, wenn kein Teilchen innerhalb des Mediums strahlt, d. h. wenn $u(\tau) \equiv 0$ ist.

§ 3. Nachträgliche Bemerkungen zum Beweise. Einige Punkte beim vorangehenden Beweise bedürfen noch einer genaueren Begründung, die wir nachträglich liefern wollen, da sie den eigentlichen Beweisgang sonst zu sehr belasten würden. Wir benutzen dabei die Ungleichungen (1) und (2) der Arbeit I,

$$\frac{e^{-x}}{x+1} < K(x) < \frac{e^{-x}}{x}, \quad x > 0. \tag{5}$$

Wenn $u(\tau)$ eine nichtnegative Lösung von (J) ist, so existiert das Integral $\int_0^\infty u(t)\,K(t)\,dt$ und also nach (5) das Integral

$$\int_0^\infty u(t)\,\frac{e^{-t}}{t+1}\,dt.$$

Beim Beweise von (4) war die Beziehung $\frac{\partial^2}{\partial \tau^2}\int_1^\infty \frac{v}{s^2}\,ds = \int_1^\infty \frac{\partial^2 v}{\partial \tau^2}\,\frac{ds}{s^2}$ benutzt worden. Es muß noch der strenge Nachweis erbracht werden, daß hier die Differentiation unter dem Integralzeichen gestattet ist. Nach einem bekannten Satze dürfen wir die erste und zweite Ableitung der Funktion (von τ) $\int_1^\infty \frac{v(\tau, s)}{s^2}\,ds$ durch einmalige und zweimalige Differentiation unter dem Integralzeichen bilden, wenn die beiden Integrale $\int_1^\infty \frac{\partial v}{\partial \tau}\,\frac{ds}{s^2}$ und $\int_1^\infty \frac{\partial^2 v}{\partial \tau^2}\,\frac{ds}{s^2}$ für alle τ irgend eines endlichen Intervalls $0 \leqq \tau \leqq \tau_0$ gleichmäßig konvergieren. Für das zweite ist dies nach (3) der Fall, wenn das Integral $\int_1^\infty v(\tau, s)\,ds$ für alle τ des Intervalls

$0 \leqq \tau \leqq \tau_0$ gleichmäßig konvergiert. Was das erste Integral betrifft, so braucht wegen der leicht aus (2) folgenden Ungleichung $\left|\frac{\partial v}{\partial \tau}\right| \leqq s\, v$ $(v \geqq 0)$ nur die gleichmäßige Konvergenz von $\int_1^\infty v/s\, ds$, also wegen $1/s \leqq 1$ wiederum die von $\int_1^\infty v\, ds$ gezeigt zu werden. Wir haben nur noch den Beweis zu liefern, daß $\int_1^\infty v(\tau, s)\, ds$ für $0 \leqq \tau \leqq \tau_0$ gleichmäßig konvergiert, mit anderen Worten, daß $\int_{1+\delta}^{\omega} v(\tau, s)\, ds \to \int_1^\infty v(\tau, s)\, ds$ gleichmäßig ist, wenn $\delta \to 0$ und $\omega \to \infty$ strebt, oder endlich, daß

$$\int_1^{1+\delta} v(\tau, s)\, ds \to 0, \quad \int_\omega^\infty v(\tau, s)\, ds \to 0$$

gleichmäßig für $0 \leqq \tau \leqq \tau_0$ ist, wenn $\delta \to 0$ und $\omega \to \infty$ strebt. Nun ist (Vertauschung der Integrationsreihenfolge ist wegen der Nichtnegativität des Integranden erlaubt) wegen (J_1)

$$\int_1^{1+\delta} v\, ds = \frac{1}{2}\int_0^\infty \left(\int_1^{1+\delta} \frac{e^{-s|\tau-t|}}{s}\, ds\right) u(t)\, dt = \frac{1}{2}\int_0^a + \frac{1}{2}\int_a^\infty \leqq \frac{\delta}{2}\int_0^a u\, dt + \frac{1}{2}\int_a^\infty u\, K(|\tau - t|)\, dt$$

und, wenn $a > \tau_0$ gewählt wird, nach (5)

$$\int_1^{1+\delta} v\, ds \leqq \frac{\delta}{2}\int_0^a u\, dt + \frac{e^{\tau_0}(a+1)}{2(a-\tau_0)}\int_a^\infty \frac{e^{-t}}{t+1}\, u(t)\, dt.$$

Hier kann man den zweiten Summanden $< \varepsilon/2$ machen, wenn man a groß genug wählt; hält man dann dieses a fest, so wird für genügend kleine δ der erste Summand ebenfalls $< \varepsilon/2$. Also wird für diese δ $\int_1^{1+\delta} v\, ds < \varepsilon$. Damit ist die Behauptung betreffs $\int_1^{1+\delta}$ bewiesen.

Was $\int_\omega^\infty$ betrifft, so ist wegen $\int_\omega^\infty \frac{e^{-s|\tau-t|}}{s}\, ds = K(\omega|\tau - t|)$

$$\int_\omega^\infty v\, ds = \frac{1}{2}\int_0^\infty \left(\int_\omega^\infty \frac{e^{-s|\tau-t|}}{s}\, ds\right) u(t)\, dt = \frac{1}{2}\int_0^a + \frac{1}{2}\int_a^\infty$$

$$\leqq \frac{1}{2}\int_0^a u\, K(\omega|\tau - t|)\, dt + \frac{1}{2}\int_a^\infty u\, K(|\tau - t|)\, dt.$$

Man kann hier wieder ebenso wie oben verfahren. Für genügend groß gewähltes a wird der zweite Summand für alle τ mit $0 \leqq \tau \leqq \tau_0$ kleiner als $\varepsilon/2$. Hält man dann a fest, so kann man den ersten Summanden, der für $\omega \to \infty$ offenbar gleichmäßig in τ gegen Null konvergiert, kleiner als $\varepsilon/2$ machen, wenn nur ω hinreichend groß genommen wird. Für alle genügend großen ω wird dann $\int_{\omega}^{\infty} v\,ds < \varepsilon$, und zwar für alle τ mit $0 \leqq \tau \leqq \tau_0$. Damit ist auch das Integral $\int_{\omega}^{\infty}$ erledigt.

Berlin-Dahlem, Astronom. Recheninstitut, 21. April 1928.

Über den Einfluß des Magnetfeldes auf die Bandenlinien der dritten positiven Stickstoffgruppe.

Von B. Pogány und R. Schmid*.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. April 1928.)

Bei transversaler Beobachtung und mäßiger Dispersion wurden magnetische Dublettaufspaltungen der genannten Bandenlinien von annähernd normaler Größe beobachtet.

Diejenigen Linien der Banden der dritten positiven Stickstoffgruppe, die zu den Zweigen P_1, Q_1, R_1, und R_1' gehören und jeweils in das Gebiet zwischen den zwei Nullstellen der Zweige mit dem Index 1 und derjenigen mit dem Index 2 fallen, scheinen zur Beobachtung des Einflusses des Magnetfeldes auf die Linien dieser Banden besonders geeignet. Erstens gehören diese Linien zu den kleinen Werten der Rotationsquantenzahl, und zweitens ist ihre Anordnung gut zu übersehen. Da die Zweige Q_1 und P_1' sowie R_1 und Q_1' zusammenfallen, so haben die Linien Q_1 und R_1 doppelte Intensität. Bei entsprechend gewählter Expositionszeit kann man die Zweige Q_1 und R_1 bis zur Nullstelle verfolgen, während die Linien P_1 und R_1' fast ganz unterdrückt sind. Wir haben es daher unternommen, diese Linien im Magnetfelde zu untersuchen. Da uns an Optik vorerst nur der Hilgersche Quarzspektograph $E1$ zur Verfügung stand, wählten wir die kurzwelligeren Banden (0,2), (0,1) dieser Gruppe, um möglichst großes Auflösungsvermögen zu bekommen. In der Umgebung der Nullstellen dieser Banden entfielen 2,65 bzw. 2,27 Å auf 1 mm Abstand auf den Platten. Als Lichtquelle benutzten wir die Entladung in einer mit Luft gefüllten Quarzröhre, die bei 5000 bis 7000 Volt Gleichspannung mit 100 bis 200 Milliamp. gespeist wurde. Der Gasdruck in der Röhre betrug etwa 5 mm Hg. Es wurde mit einer Gaedeschen Kapselpumpe dauernd atmosphärische Luft durch die Röhre gesaugt. Die Expositionszeit betrug 5 bis 20 Minuten. Die Röhre hatte einen Durchmesser von ungefähr 15 mm; sie wurde im Knallgasgebläse plattgedrückt und konnte in einem Interferrikum von ungefähr 7 mm Länge eines luftgekühlten Boasschen Elektromagnets mit ihrer Achse senkrecht zu den Kraftlinien untergebracht werden. Die Stirnfläche der Kegelstutzpole war eine Kreisfläche von 1 cm Durchmesser. Beobachtet wurde senkrecht zu den Kraftlinien und zur Röhrenachse. Die Feldstärke wurde aus der Widerstandsänderung einer Wismutspirale von Hart-

* Vorgelegt der III. Kl. d. Ung. Akad. d. Wiss. in der Sitzung vom 23. April 1928.

mann & Braun von 5 mm Durchmesser bestimmt. Sie wurde bei der Messung von oben in die Quarzröhre gesteckt, so daß die Spirale in den plattgedrückten Teil der Röhre gerade zwischen die Stirnflächen zu liegen kam.

Die obere Hälfte der Fig. 1 ist die Wiedergabe einer Aufnahme der Bande (0,2) bei 26000 Gauß bei etwa 30facher Vergrößerung. Die untere Hälfte zeigt das feldlose Spektrum. Bei *A* liegt die Nullstelle der Zweige 1 und bei *B* die Umkehrstelle des P_2-Zweiges. Dazwischen sieht man die Linien $Q_1(21)$ bis $Q_1(6)$ und $R_1(15)$ bis $R_1(7)$. Im Magnetfelde erscheinen die Linien als Dubletts. Es ist wohl möglich, daß es sich um kompliziertere Liniengebilde handelt, aber bei der angewandten mäßigen Dispersion kann man bloß deren Intensitätsschwerpunkte beobachten. Das Aussehen der Linien blieb unverändert, wenn man ein Nicol parallel oder senkrecht zur Feldrichtung einschaltete.

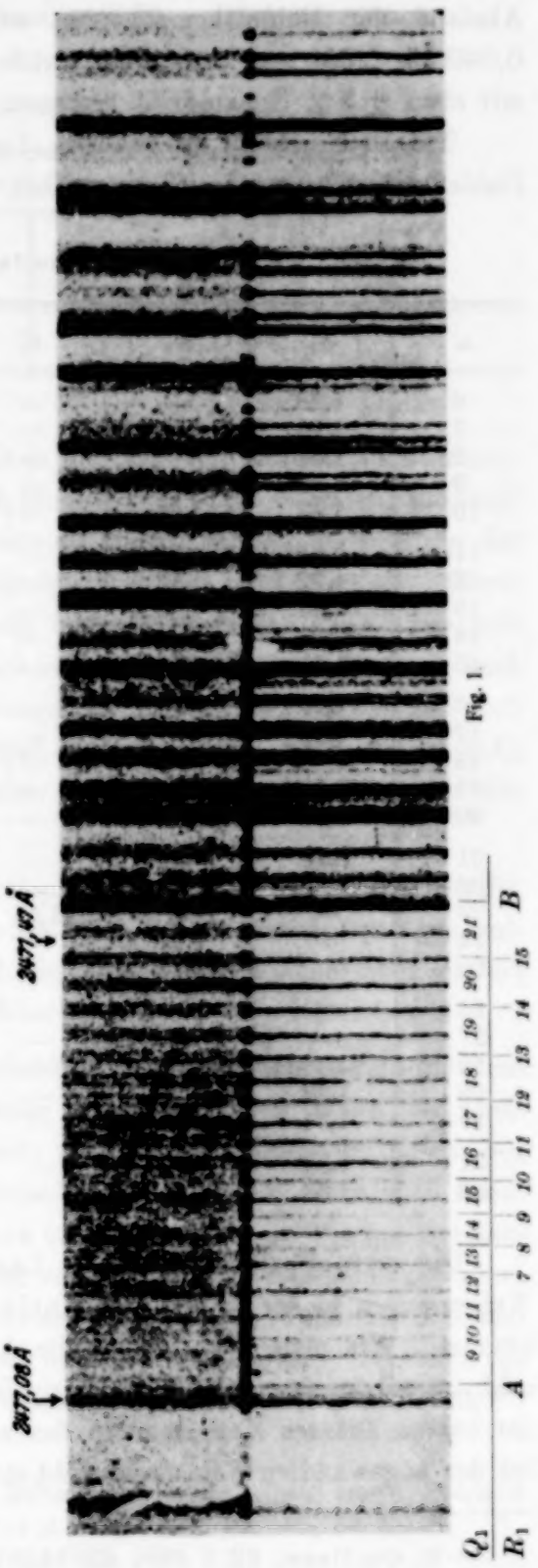


Fig. 1

Die Platten wurden dann auf einem Abbeschen Komparator der Firma C. Zeiss ausgemessen. Dabei kann man die Dubletts weit über *B* hinaus verfolgen, wenn man solche isolierte Linien herausgreift, deren Nachbarn so weit abliegen, daß die Dublettaufspaltungen der

Nachbarlinien im Magnetfelde sich nicht gegenseitig überlagern. Der Abstand der Dublettkomponenten auf den Originalplatten war etwa 0,040 bis 0,060 mm, und diese Größe konnte je nach den Umständen mit etwa $\pm 5\%$ Genauigkeit gemessen werden.

Tabelle 1 enthält die an den Linien der Bande (0,2) gemessenen Dublettaufspaltungen in Wellenzahlen, cm^{-1}.

Tabelle 1.

m	Q_1	R_1	R_1'	Q_2	R_2	R_2'
6	1,68	—	—	—	—	—
7	1,76	—	—	—	—	—
8	1,84	—	—	—	—	—
9	1,72	—	—	—	—	—
10	1,89	1,55	—	—	—	—
11	1,64	1,68	—	1,38	—	—
12	1,72	1,72	—	1,80	—	—
13	1,59	1,68	—	—	—	—
14	—	1,64	—	—	—	—
15	1,51	1,64	—	—	—	—
16	1,74	—	—	—	—	—
17	1,69	—	—	—	—	1,72
18	1,55	—	—	1,59	1,42	—
19	1,51	1,55	—	—	1,51	—
20	1,51	1,76	—	1,09	—	—
21	1,51	—	—	—	1,64	—
22	—	—	—	—	—	—
23	—	—	1,55	—	—	—
24	—	1,47	—	1,09	—	—
25	—	1,22	—	—	—	—
26	—	—	—	—	—	—
27	—	—	—	—	—	—
28	—	—	—	—	—	—
29	1,38	1,30	—	—	—	—
30	1,34	—	—	—	—	—
31	1,38	—	—	—	—	—
32	1,38	—	—	—	—	—

Die erste Spalte enthält die Laufzahl m, auf Grund welcher die Wellenlängen in der Arbeit von Maria Guillery* nachgesehen werden können. Wie man sieht, nimmt die Aufspaltung mit wachsender Laufzahl im allgemeinen ab. Zum Vergleich sei bemerkt, daß der Abstand der beiden äußeren Komponenten des normalen Zeemanschen Tripletts bei der angewandten Feldstärke 2,44 cm^{-1} beträgt.

* M. Guillery, ZS. f. Phys. **42**, 131, 1927.

Die an den ersten Linien der Bande (0,1) gemessenen Dublettaufspaltungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Bezeichnung der Linie	Aufspaltung	Bezeichnung der Linie	Aufspaltung
$Q_1(11)$, $R_1(5)$	1,98	$Q_1(16)$, $R_1(10)$	1,66
$Q_1(12)$, $R_1(6)$	1,90	$Q_1(17)$, $R_1(11)$	1,74
$Q_1(13)$, $R_1(7)$	1,98	$Q_1(18)$, $R_1(12)$	1,78
$Q_1(14)$, $R_1(8)$	1,80	$Q_1(19)$, $R_1(13)$	1,57
$Q_1(15)$, $R_1(9)$	1,88	$Q_1(20)$, $R_1(14)$	1,78

Dazu ist zu bemerken, daß die in der Nähe der Nullstelle zusammenfallenden Linien $Q_1(m)$ und $R_1(m-6)$ mit wachsender Laufzahl immer mehr auseinanderrücken*, was zu einer Übereinanderlagerung der Dublettkomponenten im Magnetfelde führt, so daß bei Linien mit höherer Laufzahl die Aufspaltung nicht mehr beobachtet werden kann. Die Aufspaltung scheint auch hier mit wachsender Laufzahl abzunehmen. Auch an acht Linien der Q_1- und R_1-Zweige der Bande (0,0) konnte die Aufspaltung beobachtet werden. Sie ergab sich noch etwas größer als bei (0,1), nämlich zu 2,4 cm^{-1} bei den Linien $R_1(10)$ und $Q_1(16)$ für eine Feldstärke von ebenfalls 26000 Gauß.

Was die Abhängigkeit der Aufspaltung von der Feldstärke betrifft, so konnten wir bei 12000 Gauß noch kein Zeichen der Aufspaltung entdecken, während bei 17000 Gauß die Aufspaltungen kaum nennenswert kleiner waren als bei 26000 Gauß.

Der der dritten positiven Stickstoffgruppe entsprechende Elektronenübergang ist: $^2S \longrightarrow {}^2P_i$. Die Linien der ZnH-Banden, denen der Elektronenübergang $^2P_1 \longrightarrow {}^2S$ entspricht und die einen ähnlichen Bau haben wie die Banden der dritten positiven Stickstoffgruppe, haben nach Beobachtungen von William W. Watson und B. Perkins jr.** einen Zeemaneffekt, der wesentliche Züge mit dem von uns beobachteten gemeinsam hat. Die Möglichkeit des Zustandekommens eines solchen Typs des Zeemaneffektes — Dubletts mit annähernd normaler Aufspaltung, bei nicht zu geringen Feldstärken — wird in einer Arbeit von J. H. van Vleck***

* Vergleiche eine im nächsten Hefte erscheinende Arbeit von R. Schmid.
** W. W. Watson und B. Perkins jr., Phys. Rev. **30**, 595, 1927.
*** J. H. van Vleck, Phys. Rev. **28**, 1006, 1926.

besprochen und mit der losen Kopplung der Achse eines Kreiselelektrons mit der Molekel entweder im Anfangs- oder im Endzustand begründet. Eine lose Kopplung wäre eher im Anfangszustand zu erwarten, also hier im ^2S-Zustand.

Die Beobachtungen werden mit gesteigerter Auflösung und mit einem Registriermikrophotometer fortgesetzt.

Die Messungen wurden mit Unterstützung des Ungarischen Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds ausgeführt, wofür wir zu aufrichtigem Danke verpflichtet sind.

Budapest, Institut für Experimentalphysik der Techn. Hochschule.

Termdarstellung der Bandenspektren des neutralen Sauerstoffmoleküls*.

Von **W. Ossenbrüggen** in Münster i. W.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 19. April 1928.)

I. Das Bandensystem der Schumannbanden: § 1. Bestimmung der Rotationsterme der Füchtbauerbanden. § 2. Rungebanden und Füchtbauerbanden. § 3. Das Gesamtsystem der Schumannbanden. II. Die atmosphärischen Sauerstoffbanden: § 4. Die Banden A, B, α, α', α''. § 5. Die A'-Bande. § 6. Schlußbemerkungen.

Einleitung. Die folgenden Untersuchungen über die Bandenspektren des neutralen Sauerstoffmoleküls stützen sich im wesentlichen auf Messungen, die von Füchtbauer und Holm *(12**)* ausgeführt sind und mir in dankenswerter Weise durch Vermittlung von Herrn Prof. Dr. A. Kratzer zur Verfügung gestellt wurden. Ferner sind benutzt die Ergebnisse von C. Runge *(11)* und die Messungen von Meggers *(23)* und Babcock *(24)*, sowie die in H. Kaysers „Handbuch der Spektroskopie" angegebenen Wellenlängen ***.

Das Ziel der Arbeit ist die Termdarstellung der im Ultravioletten liegenden Sauerstoffbanden und der im Ultraroten liegenden sogenannten atmosphärischen Sauerstoffbanden durchzuführen.

Bei den ultravioletten Banden sind entsprechend dem Ursprung der Messungen drei Teilgebiete unterschieden: Die im äußersten Ultraviolett liegenden Schumannbanden *(1)*, die Rungeschen Emissionsbanden *(11)* und die Füchtbauerschen Absorptionsbanden *(12)*. Nur die beiden letzteren sind zur Termdarstellung herangezogen worden. Die Schumannbanden *(1)*, *(2)*, *(3)*, *(8)*, *(9)*, *(10)* konnten infolge der geringen Genauigkeit der Messungen nur auf ihren Zusammenhang hin mit den übrigen geprüft werden. Es hat sich ergeben, daß dieser schon lange vermutete Zusammenhang besteht, daß sämtliche Banden zu ein und demselben Bandensystem, dem Bandensystem der Schumannbanden, gehören.

---

* Aus der Münsterschen Dissertation des Verfassers.

** Die kursiv gedruckten Zahlen weisen auf die Literaturangaben am Schluß der Mitteilung hin.

*** Die nach Fertigstellung dieser Arbeit veröffentlichten Messungen von H. Fesefeldt, ZS. wiss. Phot. **25**, 33, 1927, konnten nicht mehr verwertet werden.

Die Aufstellung der Teilbanden ist, soweit es nicht schon von den Entdeckern selbst geschehen war, bei den Füchtbauerbanden von Herrn Prof. Dr. A. Kratzer erfolgt.

Bei den atmosphärischen Sauerstoffbanden war die Aufstellung der Teilbanden schon lange durchgeführt; auch sind zahlreiche Versuche zu einer formelmäßigen Darstellung dieser Banden gemacht worden [siehe H. Kaysers „Handbuch der Spektroskopie" und Literaturangaben *(13)* bis *(18)*]. Naturgemäß waren mit wenigen Ausnahmen *(15)*, *(18)* all diese Versuche für die Termzerlegung von untergeordneter Bedeutung. Als einzige Richtschnur konnten die Ergebnisse von A. Kratzer *(19)** und die von Mecke, sowie Birge und Sponer ausgesprochene Vermutung dienen, daß Schumannbanden und atmosphärische Sauerstoffbanden einen Term gemeinsam haben. Durch die Bestätigung dieser Vermutung ist es möglich geworden, die Termisolierung durchzuführen.

Ich möchte nicht verfehlen, Herrn Prof. Dr. A. Kratzer für das fördernde Interesse und die wertvollen Hinweise zu danken, die er mir stets hat zu Teil werden lassen.

I. Das Bandensystem der Schumannbanden.

§ 1. Bestimmung der Rotationsterme der Füchtbauerbanden. Aus den Messungen von Füchtbauer und Holm sind zwischen $\lambda = 2000$ Å.-E. und $\lambda = 2300$ Å.-E. von A. Kratzer elf nach Rot abschattierte Teilbanden herausgelesen worden. Es ist mir gelungen, noch eine 12. Teilbande aufzufinden (R_{52}, P_{52}, siehe Tabelle 2). Die Überlagerung ist allerdings so stark in der Gegend, daß leicht Irrtümer unterlaufen können. Dazu kommt noch die charakteristische Erscheinung, daß immer eine Linie eines *R*-Zweiges mit einer entsprechenden eines *P*-Zweiges sehr nahe zusammenfällt, und so der Eindruck hervorgerufen wird, als handele es sich um einen einzigen Dublettzweig.

Die Teilbanden bestehen durchweg aus je einem einfachen *R*-Zweig und einem ebenfalls einfachen *P*-Zweig. Entsprechende Linien der beiden Zweige fallen, wie schon angedeutet, in allen Fällen so nahe zusammen, daß die ersten Linien der Zweige niemals getrennt erscheinen; erst bei größeren Werten der Laufzahl j wird in den meisten Fällen ein Auseinandertreten erkennbar. In einigen speziellen Fällen sind die Linien auch bei den größten Werten von j nicht mehr meßbar verschieden (siehe

* Die Arbeit von G. H. Dieke und H. D. Babcock, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 670, 1927 ist mir erst nach Fertigstellung dieser Arbeit bekannt geworden.

Tabelle 2). Daß es sich hier trotzdem nicht um einen Zweig, sondern um zwei sehr nahe zusammenfallende Zweige handelt, geht mit Sicherheit aus den Kombinationsbeziehungen hervor. Zur allgemeinen Orientierung über die Lage der Teilbanden sei zunächst das von A. Kratzer in Abhandlung *(12)* aufgestellte Kantenschema angegeben.

Tabelle 1.

n \ n'		2	3	4	5	6	7	8	9
0	Bloch:	50724	51367	51984	52575	53136	53667	54166	**54626** Füchtbauer und Holm.
1	Ducleaux und Jeantet:				51018	51583	52113	52613	—
2	Füchtbauer und Holm:				**49470**	—	—	—	—
3					**47965**	**48528**	**49062**	**49557**	—
4					**46480**	**47043**	**47578**	**48072**	—
5					**45011**	**45578**	**46114**	—	—

n ist die Oszillationsquantenzahl des Endzustandes, n' die des Anfangszustandes. Die Numerierung ist nach Mulliken und entsprechend den endgültigen Resultaten dieser Arbeit abgeändert; die Bezeichnungen Anfangs- und Endzustand beziehen sich auf den Emisionsvorgang.

Tabelle 1 gibt näherungsweise die Lage der Kanten an, und, da in diesem Falle Kanten und Nullinien sehr nahe zusammenfallen, gilt Tabelle 1 auch näherungsweise für die Nullinien. Zu jeder Nullinie gehört nun ein R-Zweig und ein P-Zweig. Wir wollen sie bezeichnen mit R_{00}, P_{00}, R_{01}, P_{01}, R_{02}, P_{02} usw., allgemein mit R_{ik}, P_{ik}, wobei sich der erste Index auf den Anfangszustand der Oszillation, der zweite auf den Endzustand bezieht. In Tabelle 2 sind die auf Vakuum reduzierten Wellenzahlen von zwölf Teilbanden nach den Messungen von Füchtbauer und Holm angegeben. Sie liegen bei:

$$\begin{aligned} \lambda = 2021, \quad \lambda = 2085, \quad \lambda = 2152, \quad \lambda = 2222; \\ \lambda = 2061, \quad \lambda = 2126, \quad \lambda = 2194; \\ \lambda = 2038, \quad \lambda = 2102, \quad \lambda = 2169; \\ \lambda = 2018, \quad \lambda = 2080; \end{aligned}$$

Wir numerieren dabei so, daß jede zweite Linie fehlt, bzw. so schwach ist, daß sie nicht meßbar ist. Ein Beweis für die Berechtigung dieser Annahme wird im folgenden gegeben.

Nach dem Kantenschema müssen unter den Teilbanden Kombinationsbeziehungen bestehen, die eine Isolierung der Rotationsterme ermöglichen.

Die Kombinationsbeziehungen sind in den Tabellen 3 bis 5 aufgestellt. Es fragt sich nun zunächst, ob man die Gleichungen:

$$R_{ik}(j) - P_{ik}(j) = R_{il}(j) - P_{il}(j),\ i = 5, 6, 7, 8;\ k = 3, 4, 5, \quad (1)$$

$$R_{ik}(j-1) - P_{ik}(j+1) = R_{mk}(j-1) - P_{mk}(j+1) \quad (2)$$

als erfüllt betrachten darf innerhalb der Meßgenauigkeit oder nicht. Es läßt sich nicht leugnen, daß in allen Fällen ein systematischer Gang in den Differenzen auftritt. Dieser Gang tritt jedoch bei jeder anderen Zuordnung in noch stärkerem Maße auf, so daß der Schluß berechtigt ist: Wenn überhaupt exakte Kombinationsbeziehungen zwischen den Teil-

Tabelle 2a.

j	$R_{52}(j)$	$P_{52}(j)$	j	$R_{52}(j)$	$P_{52}(j)$
1	—	49 470,6	19	49 249,3	49 191,5
3	49 470,6	461,7	21	198,6	134,2
5	461,7	448,0	23	139,3	071,0
7	448,0	428,7	25	077,0	002,3
9	428,7	401,7	27	010,3	48 928,6
11	401,7	—	29	48 935,4	849,1
13	—	331,7	31	855,4	764,6
15	335,9	290,6	33	770,1	674,1
17	295,4	244,0	35	681,6	—

Tabelle 2b.

j	λ = 2085 Å.-E.		λ = 2061 Å.-E.		λ = 2038 Å.-E.		λ = 2018 Å.-E.	
	$R_{53}(j)$	$P_{53}(j)$	$R_{63}(j)$	$P_{63}(j)$	$R_{73}(j)$	$P_{73}(j)$	$R_{83}(j)$	$P_{83}(j)$
1	—	47 962,0	—	48 523,2	49 061,5	49 056,1	—	49 552,5
3	47 962,0	949,9	48 523,2	512,4	056,1	046,8	49 552,5	544,2
5	949,9	936,7	512,4	497,3	046,8	031,5	544,2	529,5
7	936,7	916,5	497,3	477,5	031,5	010,3	529,5	509,3
9	916,5	889,0	477,5	451,6	010,3	48 984,1	509,3	479,1
11	894,0	858,3	451,6	421,1	48 984,1	953,1	479,1	448,0
13	863,6	823,3	421,1	384,7	953,1	915,4	448,0	410,2
15	828,4	783,9	384,7	342,3	915,4	872,3	410,2	367,3
17	788,2	736,5	342,3	295,4	872,3	823,9	367,3	315,8
19	742,8	684,7	295,4	240,6	823,9	770,1	315,8	260,5
21	691,7	—	244,2	182,4	770,1	710,1	260,5	198,6
23	632,4	—	186,0	119,5	710,1	645,4	198,6	134,2
25	—	—	125,4	050,8	645,4	573,0	128,5	—
27	—	—	056,3	47 976,2	573,0	497,3	—	—
29	—	—	47 980,6	—	497,3	414,3	—	—
31	—	—	—	—	414,3	326,7	—	—
33	—	—	—	—	326,7	231,9	—	—
35	—	—	—	—	231,9	133,7	—	—
37	—	—	—	—	133,7	—	—	—

Tabelle 2c.

j	$\lambda = 2152$ Å.-E.		$\lambda = 2126$ Å.-E.		$\lambda = 2102$ Å.-E.		$\lambda = 2080$ Å.-E.	
	$R_{54}(j)$	$P_{54}(j)$	$R_{64}(j)$	$P_{64}(j)$	$R_{74}(j)$	$P_{74}(j)$	$R_{84}(j)$	$P_{84}(j)$
1	—	46 475,1	—	47 037,9	47 578,1	47 571,0	—	48 066,8
3	46 475,1	466,5	47 037,9	027,6	571,0	561,6	48 066,8	056,3
5	466,5	449,2	027,6	013,5	561,6	546,3	056,3	042,0
7	452,7	—	013,5	46 992,9	546,3	525,7	042,0	020,9
9	433,1	405,3	46 992,9	966,6	525,7	501,1	020,9	47 994,2
11	410,3	376,2	970,0	936,4	501,1	469,1	47 994,2	962,0
13	381,4	341,5	939,9	900,8	469,1	432,0	962,0	925,0
15	347,0	301,9	904,5	859,1	432,0	390,6	925,0	881,3
17	308,4	256,3	864,0	813,7	390,6	343,3	881,3	832,7
19	263,7	206,7	818,4	762,6	343,3	290,2	832,7	778,5
21	214,5	151,3	767,4	705,9	290,2	231,9	778,5	718,5
23	159,7	091,4	710,3	643,8	231,9	168,1	718,5	655,6
25	100,1	025,1	649,4	576,1	168,1	098,8	—	—
27	035,5	45 955,0	582,3	503,2	098,8	023,7	—	—
29	45 964,5	878,2	509,7	424,7	023,7	46 944,1	—	—
31	889,4	797,8	433,1	341,5	46 944,1	859,1	—	—
33	808,4	711,4	—	256,3	859,1	767,4	—	—
35	721,8	619,2	263,7	159,7	767,4	670,3	—	—
37	630,9	—	—	062,1	670,3	567,8	—	—
39	—	—	—	—	567,8	460,2	—	—
41	—	—	—	—	460,2	347,0	—	—
43	—	—	—	—	347,0	227,4	—	—
45	—	—	—	—	227,4	—	—	—

Tabelle 2d.

j	$\lambda = 2222$ Å.-E.		$\lambda = 2194$ Å.-E.		$\lambda = 2169$ Å.-E.	
	$R_{55}(j)$	$P_{55}(j)$	$R_{65}(j)$	$P_{65}(j)$	$R_{75}(j)$	$P_{75}(j)$
1	—	45 005,7	—	—	—	—
3	45 005,7	—	—	—	—	46 100,1
5	—	44 983,6	—	—	46 100,1	082,0
7	44 983,6	965,9	—	—	082,0	062,1
9	965,9	939,6	—	45 504,0	062,1	035,5
11	946,1	911,3	45 504,0	472,6	035,5	006,6
13	918,6	878,1	476,2	436,7	006,6	45 971,3
15	885,2	—	441,0	396,6	45 971,3	929,2
17	846,3	793,9	402,4	—	929,2	882,8
19	803,4	745,0	—	300,8	882,8	831,7
21	754,5	691,2	307,6	245,4	831,7	774,3
23	701,0	631,9	253,0	185,1	774,3	711,4
25	643,0	566,8	192,6	119,2	711,4	643,6
27	578,6	—	—	048,0	643,6	570,3
29	—	—	—	—	570,3	491,4
31	—	—	—	—	491,4	408,4
33	—	—	—	—	408,4	—

Tabelle 3a.

j	$4B_3\left[j+\frac{1}{2}\right]=2{,}954\left(j+\frac{1}{2}\right)$	$R_{52}(j)-P_{52}(j)$		$R_{53}(j)-P_{53}(j)$		$R_{54}(j)-P_{54}(j)$		$R_{55}(j)-P_{55}(j)$	
		beob.	Δ	beob.	Δ	beob.	Δ	beob.	Δ
1	4,4								
3	10,3	D. 8,9*	−1,6	D. 12,1* u.	+1,8	D. 8,6*	−1,7	D. 6,7* u.	−3,6
5	16,2	„ 13,7*	−2,5	„ 13,2* „	−3,0	d. 17,3	+1,1	„ 15,4* „	−0,8
7	22,2	„ 19,3*	−2,9	„ 20,2*	−2,0	—	—	„ 17,7* „	−4,5
9	28,1	„ 27,0*	−1,1	d. 27,5*	−0,6	b. 27,8 g.	−0,3	d. 26,3* „	−1,8
11	34,0	d. 34,4	+0,4	35,7	+1,7	g. 34,1 „	+0,1	u. 34,8 „	+0,8
13	39,9	—	—	40,3	+0,4	„ 39,9 „	±0,0	u. 40,5 „	+0,6
15	45,8	45,3	−0,5	ü. 44,5*	−1,3	„ 45,1 „	−0,7	—	—
17	51,7	51,4	−0,5	g. 51,7	±0,0	„ 52,1 b.	+0,4	u. 52,4 „	+0,7
19	57,6	g. 57,8	+0,2	„ 58,1	+0,5	b. 57,0	−0,6	„ 58,4 „	+0,8
21	63,5	b. 64,4 g.	+0,9	—	—	„ 63,2	−0,3	„ 63,3 „	−0,2
23	69,4	b. 68,3 „	−1,1	—	—	„ 68,3 g.	−1,1	„ 69,1 „	−0,3
25	75,3	g. 74,7 b.	−0,6	—	—	g. 75,0 b.	−0,3	„ 76,2 „	+0,9
27	81,2	b. 81,7	+0,5	—	—	b. 80,5 „	−0,7	—	—
29	87,1	„ 86,3 b.	−0,8	—	—	86,3	−0,8	—	—
31	93,1	—	—	—	—	g. 92,6	−0,5	—	—
33	99,0	—	—	—	—	u. 97,0*	−2,0	—	—
35	104,9	—	—	—	—	„ 102,6*	−2,3	—	—

Die Abkürzungen beziehen sich auf die Linien, aus denen die Differenzen gebildet sind (u. = unscharf, b. = breit, g. = genau, ü. = überlagert). Die mit D. bezeichneten Differenzen sind aus zwei „Doppellinien" gebildet, die mit d. bezeichneten aus einer „Doppelline" und einer „einfachen" Linie.

Die mit einem * versehenen Werte sind zur Berechnung nicht verwendet.

Tabelle 3b.

j	$4B_6\left[j+\frac{1}{2}\right]=2{,}88\left(j+\frac{1}{2}\right)$	$R_{63}(j)-P_{63}(j)$		$R_{64}(j)-P_{64}(j)$		$R_{65}(j)-P_{65}(j)$	
		beob.	Δ	beob.	Δ	beob.	Δ
1	4,3						
3	10,1	D. 10,8*	+0,7	D. 10,3*	+0,2	D. 9,0*	−1,1
5	15,8	„ 15,1*	−0,7	„ 14,1*	−1,7	—	—
7	21,6	„ 19,8*	−1,8	„ 20,6*	−1,0	—	—
9	27,4	„ 25,9*	−1,5	d. 26,3*	−1,1	—	—
11	33,1	„ 30,5*	−2,6	ü. 33,6*	+0,5	d. 31,4* u.	−1,7
13	38,9	„ 36,4*	−2,5	39,1	+0,2	39,5 „	+0,6
15	44,6	„ 42,4*	−2,2	45,4	+0,8	44,4 „	−0,2
17	50,4	„ 46,9*	−3,5	50,3	−0,1	—	—
19	56,2	d. 54,8*	−1,4	55,8	−0,4	—	—
21	61,9	61,8	−0,1	61,8	−0,1	62,2 u.	+0,3
23	67,7	ü. 66,5*	−1,2	66,5	−1,2	67,9 „	+0,2
25	73,4	„ 74,6*	+1,2	73,3	−0,1	73,4 „	±0,0
27	79,2	„ 80,1*	+0,9	79,1	−0,1	—	—
29	85,0	—		85,0	±0,0	—	—
31	90,7	—		91,6	+0,9	—	—

Die mit D. bezeichneten Werte sind aus zwei „Doppellinien" gebildet, die mit d. bezeichneten aus einer „einfachen" und einer „Doppellinie". Die Abkürzungen beziehen sich auf die Linien, aus denen die Differenzen gebildet sind (u. = unscharf, ü. = überlagert).

Die mit einem * bezeichneten Werte sind nicht zur Berechnung verwendet.

Tabelle 3c.

j	$4B_7\left[j+\frac{1}{2}\right]$ $= 2{,}76\left[j+\frac{1}{2}\right]$	$R_{73}(j)-P_{73}(j)$		$R_{74}(j)-P_{74}(j)$		$R_{75}(j)-P_{75}(j)$	
		beob.	Δ	beob.	Δ	beob.	Δ
1	4,1	5,4	+ 1,3	7,1 u.	+ 3,0	—	—
3	9,7	9,3	− 0,4	g. 9,4 b.	− 0,3	—	—
5	15,2	15,3	+ 0,1	b. 15,3 b.	+ 0,1	—	—
7	20,7	21,2	+ 0,5	b. 20,6 g.	− 0,1	19,9* u.	− 0,8
9	26,2	26,2	± 0,0	g. 24,6 b.	− 1,6	u. 26,6* s. b.	+ 0,4
11	31,7	31,0	− 0,7	b. 32,0 „	+ 0,3	s. b. 28,9* „ „	− 2,8
13	37,3	37,7	+ 0,4	„ 37,1 „	− 0,2	35,3* „ „	− 2,0
15	42,8	43,1	+ 0,3	„ 41,4* „	− 1,4	42,1* „ „	− 0,7
17	48,3	48,4	+ 0,1	„ 47,3* „	− 1,0	b. 46,4* b.	− 1,9
19	53,8	53,8	± 0,0	„ 53,1* „	− 0,7	51,1* s. b.	− 2,7
21	59,3	60,0	+ 0,7	„ 58,3* „	− 1,0	57,4* „ „	− 1,9
23	64,9	64,7	− 0,2	„ 63,8* „	− 1,1	b. 62,9* b. u.	− 2,0
25	70,4	72,4*	+ 2,0	„ 69,3* „	− 1,1	u. b. 68,4* „ „	− 2,0
27	75,9	75,7	− 0,2	„ 75,1* „	− 0,8	„ „ 72,7* „ „	− 3,2
29	81,4	83,0*	+ 1,6	„ 79,6* g.	− 1,8	„ „ 78,9* „ „	− 2,5
31	86,9	87,6*	+ 0,7	g. u. 85,0*	− 1,9	„ „ 83,0* „ „	− 3,9
33	92,5	94,8*	+ 2,3	u. 91,7* g.	− 0,8	—	—
35	98,0	98,2*	+ 0,2	g. 97,1* „	− 0,9	—	—
37	103,5	—	—	102,5* „	− 1,0	—	—
39	109,0	—	—	107,6* „	− 1,4	—	—
41	114,5	—	—	113,2* „	− 1,3	—	—
43	120,1	—	—	119,6* „	− 0,5	—	—

Die Abkürzungen u., b., s. b. beziehen sich auf die Linien, aus denen die Differenzen gebildet sind. u. = unscharf, b. = breit, s. b. = sehr breit.

Die Differenzen sind sämtlich aus „Doppellinien" gebildet. Die mit einem * versehenen Werte sind nicht zur Berechnung verwendet.

Tabelle 3d.

j	$4B_8\left(j+\frac{1}{2}\right)$ $= 2{,}66\left(j+\frac{1}{2}\right)$	$R_{83}(j)-P_{83}(j)$		$R_{84}(j)-P_{84}(j)$	
		beob.	Δ	beob.	Δ
1	+ 4,0				
3	9,3	D. 8,3*	− 1,0	D. 10,5*	+ 1,2
5	14,6	„ 14,7*	+ 0,1	„ 14,3*	− 0,3
7	20,0	„ 20,2*	+ 0,2	„ 21,1*	+ 1,1
9	25,3	„ 30,2*	+ 4,9	„ 26,7*	+ 1,4
11	30,6	„ 31,1*	+ 0,5	„ 32,2*	+ 1,6
13	35,9	„ 37,8*	+ 1,9	„ 37,0*	+ 1,1
15	41,2	„ 42,9*	+ 1,7	„ 43,7*	+ 2,5
17	46,6	„ 51,5*	+ 4,9	„ 48,6*	+ 2,0
19	51,9	„ 55,3*	+ 3,4	„ 54,2*	+ 2,3
21	57,2	„ 61,9*	+ 4,7	„ 60,0*	+ 2,8
23	62,5	d. 64,4*	+ 1,9	d. 62,9*	+ 0,4

Tabelle 4a.

j	$4b_3(j+\frac{1}{2})$ $=5{,}568$ $(j+\frac{1}{2})$	$R_{53}(j-1)$ $-P_{53}(j+1)$		$R_{83}(j-1)$ $-P_{83}(j+1)$		$R_{73}(j-1)$ $-P_{73}(j+1)$		$R_{93}(j-1)$ $-P_{93}(j+1)$	
		beob.	Δ	beob.	Δ	beob.	Δ	beob.	Δ
0	2,8								
2	13,9					D. 14,7	+0,8		
4	25,1	D. 25,3*	+0,2	D. 25,9*	+0,8	„ 24,6	−0,5	D. 23,0*	−2,1
6	36,2	„ 33,4*	−2,8	„ 34,9*	−1,3	„ 36,5	+0,3	„ 34,9*	−1,3
8	47,3	47,7	+0,4	„ 45,7*	−1,6	„ 47,4	+0,1	„ 50,4*	+3,1
10	58,5	58,2	−0,3	„ 56,4*	−2,1	„ 57,2	−1,3	„ 61,3*	+2,8
12	69,6	70,7	+1,1	„ 66,9*	−2,7	„ 68,7	−0,9	„ 68,9*	−0,7
14	80,7	81,1	+0,4	„ 78,8*	−1,9	„ 80,8	+0,1	„ 80,7*	±0,0
16	91,9	91,9	±0,0	„ 89,3*	−2,6	„ 91,5	−0,4	„ 94,4*	+2,5
18	103,0	103,5	+0,5	d. 101,7*	−1,3	„ 102,2	−0,8	„ 106,8*	+3,8
20	114,1	—	—	„ 113,0*	−1,1	„ 113,8	−0,3	„ 117,2*	+3,1
22	125,3	—	—	124,7	−0,6	„ 124,7	−0,6	d. 126,3*	+1,0
24	136,4	—	—	ü. 135,2	−1,2	„ 137,1	+0,7	—	—
26	147,6	—	—	„ 149,2	+1,6	„ 148,1	+0,5	—	—
28	158,7	—	—	—	—	„ 158,7	±0,0	—	—
30	169,8	—	—	—	—	„ 170,6	+0,8	—	—
32	181,0	—	—	—	—	„ 182,4*	+1,4	—	—
34	192,1	—	—	—	—	„ 193,0*	+0,9	—	—

D. = „Doppellinien"differenzen, d. = Differenzen aus einer „Doppellinie" und einer „einfachen" Linie, ü. = überlagert. Die mit einem * versehenen Werte sind zur Berechnung nicht verwendet.

Tabelle 4b.

j	$4b_4[j+\frac{1}{2}]$ $=5{,}487$ $(j+\frac{1}{2})$	$R_{54}(j-1)$ $-P_{54}(j+1)$		$R_{84}(j-1)$ $-P_{84}(j+1)$		$R_{74}(j-1)$ $-P_{74}(j+1)$		$R_{94}(j-1)$ $-P_{94}(j+1)$	
		beob.	Δ	beob.	Δ	beob.	Δ	beob.	Δ
0	2,7								
2	13,7								
4	24,7	d. 25,9*	+1,2	D. 24,4*	−0,3	D. 24,7	±0,0	D. 24,8	+0,1
6	35,7	—	—	„ 34,7*	−1,0	„ 35,9	+0,2	„ 35,4	−0,3
8	46,6	ü. 47,4	+0,8	d. 46,9	+0,3	„ 45,2	−1,4	„ 47,8*	+1,2
10	57,6	„ 56,9	−0,7	d. 56,5	−1,1	„ 56,6	−1,0	„ 58,9*	+1,3
12	68,6	68,8	+0,2	69,2	+0,6	„ 69,1	+0,5	„ 69,2*	+0,6
14	79,6	79,5	−0,1	80,8	+1,2	„ 78,5*	−1,1	„ 80,7*	+1,1
16	90,5	90,7	+0,2	90,8	+0,3	„ 88,7*	−1,8	„ 92,3*	+1,8
18	101,5	101,7	+0,2	101,4	−0,1	„ 100,4*	−1,1	„ 102,8*	+1,3
20	112,5	112,4	−0,1	112,5	±0,0	„ 111,4*	−1,1	„ 114,2*	+1,7
22	123,5	123,1	−0,4	123,6	+0,1	„ 122,1*	−1,4	„ 122,9*	−0,6
24	134,4	134,6	+0,2	134,2	+0,2	„ 133,1*	−1,3	—	—
26	145,4	145,1	−0,3	146,2	+0,8	„ 144,4*	−1,0	—	—
28	156,4	157,3	+0,9	157,6	+1,2	„ 154,7*	−1,7	—	—
30	167,4	166,7	−0,7	168,2	+0,8	„ 164,6*	−2,8	—	—
32	178,3	178,0	−0,3	b. 176,8	−1,5	„ 176,7*	−1,6	—	—
34	189,3	189,2	−0,1	—	—	„ 188,8*	−0,5	—	—
36	200,3	—	—	b. u. 201,6	+1,3	„ 199,6*	−0,7	—	—

Die mit D. bezeichneten Werte sind aus breiten „Doppellinien" gebildet, die mit d. bezeichneten aus einer breiten Doppellinie und einer „einfachen" Linie. ü. = überlagert, u. = unscharf, b. = breit. Die mit einem * versehenen Werte sind zur Berechnung nicht verwendet.

Tabelle 4c.

j	$4b_5\left(j+\frac{1}{2}\right)$ $= 5{,}46\left(j+\frac{1}{2}\right)$	$R_{55}(j-1)-P_{55}(j+1)$		$R_{65}(j-1)-P_{65}(j+1)$		$R_{75}(j-1)-P_{75}(j+1)$	
		beob.	Δ	beob.	Δ	beob.	Δ
0	2,7						
2	13,7						
4	24,6	D. 22,1*	− 2,5				
6	35,5	„ 33,1*	− 2,4			D. 38,0*	+ 2,5
8	46,4	d. 44,0*	− 2,4			„ 46,5*	+ 0,1
10	57,3	„ 54,6*	− 2,7			„ 55,5*	− 1,8
12	68,3	68,0	− 0,3	d. 67,3	− 1,0	„ 64,2*	− 4,1
14	79,2	—	—	79,6	+ 0,4	„ 77,4*	− 1,8
16	90,1	91,3	+ 1,2	—	—	„ 88,5*	− 1,6
18	101,0	101,3	+ 0,3	101,6	+ 0,6	„ 97,5*	− 3,5
20	111,9	112,2	+ 0,3	—	—	„ 108,5*	− 3,4
22	122,9	122,6	− 0,3	122,5	+ 0,4	„ 120,3*	− 2,6
24	133,8	134,2	+ 0,4	133,8	+ 0,0	„ 131,3*	− 2,5
26	144,7	—	—	144,6	− 0,1	„ 141,1*	− 3,6
28	155,6	—	—	—	—	„ 152,2*	− 3,4
30	166,5	—	—	—	—	„ 161,9*	− 4,6

Die Linien, aus denen die Differenzen gebildet sind, sind sämtlich unscharf. Die mit einem * versehenen Werte sind zur Berechnung nicht verwendet. Die mit D. bezeichneten Werte sind aus „Doppellinien gebildet, die mit d. bezeichneten aus einer „Doppellinie“ und einer „einfachen“ Linie.

banden bestehen, so werden diese durch die Zahlenwerte der Tabellen 3 bis 5 wiedergegeben, in denen die relativen Abweichungen ein Minimum sind. Es wird eine besondere Aufgabe sein, eine Erklärung für die auftretenden systematischen Abweichungen zu geben.

Nehmen wir zunächst die Gleichheit als bewiesen an. Dann ergibt sich aus den Kombinationsbeziehungen folgender Ansatz, wenn wir unter $F_i(j)$ bzw. $f_k(j)$ den allgemeinen Ausdruck für den Rotationsterm verstehen:

$$\left.\begin{aligned} R_{ik}(j) &= \nu_0^{ik} + F_i(j+1) - f_k(j), \\ P_{ik}(j) &= \nu_0^{ik} + F_i(j-1) - f_k(j). \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Durch den Ansatz (3) werden die Kombinationsbeziehungen (1) und (2) offenbar erfüllt. Damit ist bewiesen, daß (3) zur Darstellung der empirischen Tatsachen hinreichend ist. Es läßt sich leicht zeigen, daß er notwendig ist, wenn man gewisse Einschränkungen über die zulässigen Funktionen F und f macht. Der allgemeinst mögliche Ansatz wäre nämlich:

$$\left.\begin{aligned} R_{ik}(j) &= T_i(j+1) - t_k(j), \\ P_{ik}(j) &= T_i'(j-1) - t_k'(j). \end{aligned}\right\} \tag{3a}$$

Daraus würde folgen:

$$R_{ik}(j) - P_{ik}(j) = T_i(j+1) - T_i'(j-1) - [t_k(j) - t_k'(j)].$$

Da nach (1) diese Differenz von k unabhängig ist, so muß

$$t'_k(j) - t_k(j)$$

von k unabhängig sein. Die einzige ungezwungene Lösung dieser Forderung ist:

$$t'_k(j) = t_k(j).$$

Jeder andere Ansatz müßte wegen der modelltheoretischen Form der Funktion $t(j)$ gekünstelt erscheinen. In der gleichen Weise liefert (2) die Gleichheit von $T'(j)$ mit $T(j)$. Unser Schluß ist natürlich nur bündig, wenn die Gleichungen (1) und (2) als streng gültig vorausgesetzt werden. Bei der Beobachtungsgenauigkeit unserer Daten sind kleine Verschiedenheiten in den Termen nicht ausgeschlossen. Die strenge Gültigkeit von Ansatz (3) wird erst durch Vergleich mit den später zu erörternden Rungebanden gesichert.

Unter dieser Voraussetzung ergibt sich nun:

$$R_{ik}(j) - P_{ik}(j) = F_i(j+1) - F_i(j-1), \quad i = 5, 6, 7, 8, \tag{4}$$

$$R_{ik}(j-1) - P_{ik}(j+1) = f_k(j+1) - f_k(j-1), \quad k = 3, 4, 5. \tag{5}$$

Aus den Tabellen 3 bis 5 ist ersichtlich, daß die Differenzen

$$F_i(j+1) - F_i(j-1) \quad \text{bzw.} \quad f_k(j+1) - f_k(j-1)$$

mit guter Näherung durch lineare Funktionen von der Form $4B_i(j+\frac{1}{2})$ wiedergegeben werden ($B = \text{const}$). Für den Term selbst $F_i(j)$ bzw. $f_k(j)$ ergibt sich daraus:

$$\left.\begin{aligned} F_i(j) &= B_i(j+\tfrac{1}{2})^2 + \text{const}, \\ \text{bzw.} \quad f_k(j) &= b_k(j+\tfrac{1}{2})^2 + \text{const}. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Insbesondere kann die willkürliche Integrationskonstante gleich $-\frac{B_i}{4}$ gewählt werden, so daß sich für F bzw. f ergibt:

$$\left.\begin{aligned} F_i(j) &= B_i[j(j+1)], \\ \text{bzw.} \quad f_k(j) &= b_k[j(j+1)]. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Der Term ergibt sich damit bis auf die praktisch nicht bestimmbare Integrationskonstante in Übereinstimmung mit der Formel, die die Quantenmechanik nach Heisenberg oder Schrödinger für den Rotationsterm ableitet.

Hätte man nun von Anfang an nicht die Numerierung $j = 1, 3, 5, 7, \ldots$ verwendet, sondern fortlaufend numeriert $j = 0, 1, 2, 3, \ldots$, so würde man für die Termdifferenzen Funktionen von der Form $A(j+\frac{1}{4})$ erhalten haben. Man hätte dann „Viertelquantenzahlen“ annehmen müssen, die in bezug auf das Molekülmodell nicht verständlich sind. Denn betrachtet

man die Termform $F(j) = B[j(j+1)]$ als allein zulässig, so ergibt sich immer als Differenz:

$$F(j+1) - F(j-1) = 4B(j+\tfrac{1}{2}).$$

Wenn also als Differenz $4B(m+\frac{1}{4})$ auftritt (m eine ganze Zahl), so muß j „viertelzahlig" genommen werden, um die Differenz darstellen zu können: $\quad 4B(j+\frac{1}{2}) = 4B(m+\frac{1}{4}) \qquad (j = m - \frac{1}{4})$.

Aus diesem Grunde ist man also gezwungen, die Numerierung zu wählen $j = 1, 3, 5, 7, \ldots$, d. h. man muß annehmen, daß jede zweite Linie ausfällt, bzw. so schwach ist, daß sie nicht meßbar in Erscheinung tritt. Der Grund für diesen Intensitätswechsel ist neuerdings von Heisenberg *(25)* gefunden worden. Er stellte auf Grund rein theoretischer Überlegungen fest, daß bei Spektren symmetrischer Moleküle ein derartiger Intensitätswechsel auftreten muß.

Wir können nun daran gehen, die Rotationsterme zahlenmäßig festzulegen. Aus den Tabellen läßt sich ohne weiteres ablesen:

$$\begin{aligned} &4B_5 = 2{,}954; \quad 4B_6 = 2{,}88; \quad 4B_7 = 2{,}76; \quad 4B_8 = 2{,}66; \\ &4b_3 = 5{,}568; \quad 4b_4 = 5{,}487; \quad 4b_5 = 5{,}46. \end{aligned} \tag{8}$$

Für die Terme folgt daraus:

$$\left.\begin{aligned} F_5(j) &= B_5[j(j+1)] = 0{,}7385\,.[j(j+1)], \\ F_6(j) &= B_6[j(j+1)] = 0{,}720\;.[j(j+1)], \\ F_7(j) &= B_7[j(j+1)] = 0{,}690\;.[j(j+1)], \\ F_8(j) &= B_8[j(j+1)] = 0{,}665\;.[j(j+1)], \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

$$\left.\begin{aligned} f_3(j) &= b_3[j(j+1)] = 1{,}392\;.[j(j+1)], \\ f_4(j) &= b_4[j(j+1)] = 1{,}3718\,.[j(j+1)], \\ f_5(j) &= b_5[j(j+1)] = 1{,}365\;.[j(j+1)]. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Zur Bestimmung von $f_2(j)$ verfahren wir folgendermaßen:

Durch die Übereinstimmung in Tabelle 3 war R_{52} und P_{52} gesichert. Der Ansatz (3) ergibt nun:

$$\begin{aligned} R_{52}(j) &= \nu_0^{52} + F_5(j+1) - f_2(j), \\ P_{52}(j) &= \nu_0^{52} + F_5(j-1) - f_2(j), \end{aligned}$$

woraus folgt:

$$R_{52}(j-1) - P_{52}(j+1) = f_2(j+1) - f_2(j-1).$$

Die Differenzen $R_{52}(j-1) - P_{52}(j+1)$ sind in Tabelle 5 dargestellt. Es läßt sich ohne weiteres aus ihr ablesen:

$$f_2(j+1) - f_2(j-1) = 4b_2(j+\tfrac{1}{2}) = 5{,}620\,(j+\tfrac{1}{2}).$$

Daraus folgt:

$$f_2(j) = b_2[j(j+1)] = 1{,}405\,[j(j+1)]. \qquad (10a)$$

Die Termisolierung ist unter der Voraussetzung durchgeführt, daß die in den Tabellen aufgestellten Zahlenwerte auch tatsächlich die erforderliche Gleichheit besitzen. Bei einem Vergleich zeigt sich jedoch, wie bereits erwähnt, in allen Fällen ein systematischer Gang. Wenn wir trotzdem Gleichheit angenommen haben, so geschah es aus dem Grunde, daß die auftretenden Abweichungen sich ohne weiteres erklären lassen. Sie sind bei der vorhandenen Meßgenauigkeit durch die charakteristische Eigenschaft der Banden bedingt, daß immer eine Linie eines *R*-Zweiges mit der entsprechenden des zugehörigen *P*-Zweiges sehr nahe zusammen-

Tabelle 5.

j	$4b_2(j+\frac{1}{2}) = 5.62(j+\frac{1}{2})$	$R_{52}(j-1) - P_{52}(j+1)$	
		beob.	Δ
0	2,8	—	—
2	14,0	—	—
4	25,3	D. 22,6*	— 2,7
6	36,5	D. 33,0*	— 3,5
8	47,8	D. 46,3*	— 1,5
10	59,0	—	—
12	70,2	70,0	— 0,2
14	81,5	—	—
16	92,7	91,9	— 0,8
18	104,0	103,9	— 0,1
20	115,2	115,1	— 0,1
22	126,5	127,6	+ 1,1
24	137,7	137,0	— 0,7
26	148,9	148,4	— 0,5
28	160,2	161,2	+ 1,0
30	171,4	170,8	— 0,6

Die mit einem * bezeichneten Werte sind nicht zur Berechnung verwendet.
Die mit D. bezeichneten Werte sind aus „Doppellinien" gebildet.

fällt. Nur wenn die Auflösung wesentlich gesteigert werden könnte, würde dieser Gang in den Differenzen nicht auftreten.

Der Sachverhalt ist in Fig. 1 schematisch angedeutet. Die mittlere starke Linie deutet die gemessene Linie an, die schwachen Linien rechts und links die tatsächliche Lage der beiden vorhandenen Linien. Aus 1) und 2) geht hervor, daß bei der Bildung der Differenzen $R_{ik}(j) - P_{ik}(j)$ und $R_{ik}(j-1) - P_{ik}(j+1)$ im Falle 1) die empirischen Werte zu klein, im Falle 2) zu groß ausfallen müssen. In 3) ist durch

je ein entsprechendes Linienpaar der Gang in den Abständen der „Doppellinien" von elf Teilbanden dargestellt. Danach müssen die aus den „Doppellinien" gebildeten Differenzen in 53, 54 und 55 (die Indizes sind als Abkürzung für die ganze Teilbande genommen) sämtlich zu klein ausfallen, und zwar wachsend von 53 bis 55. In 63, 64 und 65 ist das gleiche der Fall. In 73 müssen sie nur wenig zu groß, in 74 ein wenig zu klein ausfallen, in 75 müssen sie zu klein, und zwar kleiner als in 74 sein. In 83 und 84 müssen sie zu groß ausfallen, und zwar in 83 größer als in 84. In der Richtung $5k$ bis $8k$ ($k = 3, 4, 5$) müssen die Differenzen bei 53 und 63 abnehmend zu klein, bei 73 und 83 wachsend zu groß ausfallen, bei 54, 64 und 74 abnehmend zu klein, bei 84 zu groß sein. Bei 55, 65, 75 müssen sie abnehmend zu klein ausfallen. Ferner müssen in den einzelnen Zweigen mit wachsendem j die Abweichungen größer werden. In den Tabellen sind die aus den „Doppellinien" gebildeten Differenzen mit einem D. bezeichnet, die aus einer „Doppellinie" und einer „einfachen" Linie gebildeten mit einem d. Ein Vergleich der Zahlenwerte in den Tabellen zeigt, daß Fig. 1 und die sich daraus ergebenden Folgerungen sämtliche systematischen Abweichungen erklären.

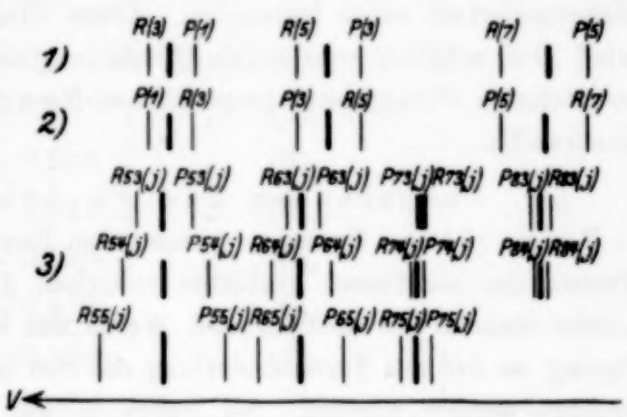


Fig. 1.

Was die Berechnung der Termkonstanten B_i und b_k anbetrifft, so sind natürlich die als offensichtlich falsch erkannten Werte nicht mit zur Berechnung benutzt. Sie sind in den Tabellen durch ein * gekennzeichnet. Im allgemeinen ist bei der Berechnung so verfahren, daß aus theoretisch gleichen Werten die Mittelwerte genommen sind, aus denen dann durch Ausgleichsrechnung die Konstanten bestimmt sind. Zur Festlegung von B_8 konnte naturgemäß dieses Verfahren nicht angewandt werden, da sämtliche Werte aus „Doppellinien" gebildet sind und infolgedessen in diesem Falle alle zu groß sind. B_8 ist so bestimmt, daß die Zweige

$$R_{83}(j) = \nu_0^{83} + B_8[(j+1)(j+2)] - b_3[j(j+1)],$$
$$P_{83}(j) = \nu_0^{83} + B_8[j(j-1)] - b_3[j(j+1)]$$

und

$$R_{84}(j) = \nu_0^{84} + B_8[(j+1)(j+2)] - b_4[j(j+1)],$$
$$P_{84}(j) = \nu_0^{84} + B_8[j(j-1)] - b_4[j(j+1)]$$

im richtigen Sinne von den empirischen Zweigen abweichen, d. h. daß die berechneten Werte von $R_{83}(j)$ und $R_{84}(j)$ systematisch kleiner sind als die beobachteten, und die berechneten Werte von $P_{83}(j)$ und $P_{84}(j)$ systematisch größer sind als die beobachteten. Gleichzeitig ist der aus B_5, B_6 und B_7 graphisch extrapolierte Wert berücksichtigt.

Damit sind nun sämtliche bisher noch bestehenden Annahmen bewiesen und die Terme der Füchtbauerbanden durch die Gleichungen (9), (10) und (10a) festgelegt. Ob noch geringe Unterschiede in den gemeinsamen Termen bestehen, läßt sich, wie erwähnt, bei der vorliegenden Meßgenauigkeit nicht feststellen. Diese Frage eindeutig zu entscheiden, wird erst möglich sein durch Herstellung des Zusammenhanges mit den im nächsten Paragraphen besprochenen Rungeschen Emissionsbanden des Sauerstoffs.

§ 2. Rungebanden und Füchtbauerbanden. Die von C. Runge (11) in Emission gemessenen Sauerstoffbanden liegen an der Grenze des sichtbaren Gebietes zwischen $\lambda = 2200$ und $\lambda = 4900$. Leider standen die beobachteten Werte nur bei einer Teilbande zur Verfügung, so daß zur Termdarstellung die von Runge aufgestellten Formeln benutzt werden mußten. Sie geben jedoch die Beobachtungswerte mit so guter Übereinstimmung wieder, daß die berechneten Werte ohne Bedenken benutzt werden können (s. Tabelle 6). (Vgl. Anm. *** auf S. 167.)

Tabelle 6.

Ordnungszahl	Runge		
	ν beobachtet	ν berechnet	d
0	28 438,37	28 438,37	0,00
1	434,52	434,55	− 0,03
2	ü. 427,81	427,61	+ 0,20
3	417,50	417,55	− 0,05
4	404,44	404,38	+ 0,06
5	388,08	388,08	0,00
6	368,71	368,66	+ 0,05
7	346,14	346,13	+ 0,01
8	320,47	320,47	0,00
9	291,69	291,70	− 0,01
10	259,80	259,80	0,00
11	224,73	224,78	− 0,05

ü. = überlagert.

Die Rungeschen Formeln sind:

$$\nu = 33\,518{,}07 + 4{,}154\,n - 1{,}815\,n^2, \quad (1)$$
$$\nu = 32\,214{,}07 + 4{,}139\,n - 1{,}751\,n^2, \quad (2)$$
$$\nu = 30\,931{,}75 + 3{,}974\,n - 1{,}681\,n^2, \quad (3)$$
$$\nu = 29\,673{,}19 + 3{,}990\,n - 1{,}623\,n^2, \quad (4)$$
$$\nu = 28\,436{,}65 + 3{,}980\,n - 1{,}560\,n^2, \quad (5)$$
$$\nu = 27\,223{,}74 + 3{,}980\,n - 1{,}505\,n^2, \quad (6)$$
$$\nu = 26\,034{,}55 + 3{,}824\,n - 1{,}431\,n^2. \quad (7)$$

Setzt man darin $n = 0, 1, 2, 3$ usw. ein, so erhält man die erste „Reihe" von Linien, wie Runge sie nennt; die zweite „Reihe" erhält man durch Einsetzen der negativen Werte

$$-n - 0{,}5 \quad \text{in Formel (1)},$$
$$-n - 0{,}487 \quad \text{„ „ (2)},$$
$$-n - 0{,}554 \quad \text{„ „ (3)},$$
$$-n - 0{,}542 \quad \text{„ „ (4)},$$
$$-n - 0{,}520 \quad \text{„ „ (5)},$$
$$-n - 0{,}516 \quad \text{„ „ (6)},$$
$$-n - 0{,}583 \quad \text{„ „ (7)}.$$

Wir werden sehen, daß es sich bei den ersten „Reihen" um R-Zweige, bei den zweiten „Reihen" um P-Zweige handelt. Aus Zweckmäßigkeitsgründen wollen wir gleich von vornherein die endgültige Bezeichnung verwenden und die Zweige nennen*:

$R_{0,11}(j)$, $P_{0,11}(j)$ [aus Formel (1) berechnet],
$R_{0,12}(j)$, $P_{0,12}(j)$ [„ „ (2) „],
$R_{0,13}(j)$, $P_{0,13}(j)$ [„ „ (3) „],
$R_{0,14}(j)$, $P_{0,14}(j)$ [„ „ (4) „],
$R_{0,15}(j)$, $P_{0,15}(j)$ [„ „ (5) „],
$R_{0,16}(j)$, $P_{0,16}(j)$ [„ „ (6) „],
$R_{0,17}(j)$, $P_{0,17}(j)$ [„ „ (7) „].

In Tabelle 7 sind die berechneten Werte mit entsprechender Abänderung der Numerierung angegeben.

* Die Bestimmung des Absolutwertes der Oszillationsquantenzahl geht auf Mulliken zurück.

Tabelle 7.

j	$R_{0,11}(j)$	$P_{0,11}(j)$	$R_{0,12}(j)$	$P_{0,12}(j)$	$R_{0,13}(j)$	$P_{0,13}(j)$
1	33 520,41	33 515,54	32 216,46	32 211,64	30 934,04	30 929,03
3	519,11	507,76	215,34	204,04	932,97	921,51
5	514,19	496,35	210,73	192,95	928,54	910,64
7	505,64	481,30	202,61	178,35	920,75	896,39
9	493,46	462,63	190,99	160,25	909,59	878,79
11	477,64	440,33	175,87	138,64	895,08	857,82
13	458,20	414,40	157,24	113,54	877,20	833,50
15	435,13	384,84	135,12	084,93	855,96	805,81
17	408,42	351,64	109,49	052,82	831,36	774,76
19	378,09	314,82	080,36	017,21	803,39	740,34

j	$R_{0,14}(j)$	$P_{0,14}(j)$	$R_{0,15}(j)$	$P_{0,15}(j)$	$R_{0,16}(j)$	$P_{0,16}(j)$	$R_{0,17}(j)$	$P_{0,17}(j)$
1	29 675,56	29 670,55	28 439,09	28 434,16	27 226,21	27 221,28	26 036,94	26 031,83
3	674,68	663,18	438,37	427,00	225,68	214,25	036,47	024,91
5	670,55	652,57	434,55	416,71	222,13	204,20	033,14	015,12
7	663,18	638,70	427,61	403,31	215,58	191,14	026,95	002,47
9	652,57	621,59	417,55	386,79	206,01	175,07	017,90	25 986,96
11	638,70	601,24	404,38	367,15	193,44	156,00	005,98	968,59
13	621,59	577,64	388,08	344,38	177,85	133,91	25 991,20	947,36
15	601,24	550,79	368,66	318,51	159,26	108,81	973,56	923,27
17	577,64	520,70	346,13	289,51	137,65	080,70	953,05	896,32
19	550,79	487,36	320,47	257,39	113,03	049,58	929,69	866,53

Wir stellen nun folgende Behauptungen auf:

1. Die Rungeschen Emissionsbanden und die Füchtbauerschen Absorptionsbanden werden durch den gleichen Elektronensprung hervorgerufen; sie gehören zu ein und demselben Bandensystem. Sie unterscheiden sich nur durch den Schwingungszustand.

2. Die Füchtbauerbanden werden bei gleichem Elektronensprung erzeugt durch die Übergänge:

$n' \to n$
$5 \to 2$
$5 \to 3$
$5 \to 4$
$5 \to 5$

$n' \to n$
$6 \to 3$
$6 \to 4$
$6 \to 5$
$7 \to 3$

$n' \to n$
$7 \to 4$
$7 \to 5$
$8 \to 3$
$8 \to 4$

die Rungebanden durch die Übergänge:

$n' \to n$
$0 \to 11$
$0 \to 12$
$0 \to 13$
$0 \to 14$

$n' \to n$
$0 \to 15$
$0 \to 16$
$0 \to 17$

Tabelle 8.

j	$3{,}246\,(j+\frac{1}{2})$	$R_{0,11}(j)-P_{0,11}(j)$	Δ	$R_{0,12}(j)-P_{0,12}(j)$	Δ	$R_{0,13}(j)-P_{0,13}(j)$	Δ	$R_{0,14}(j)-P_{0,14}(j)$	Δ
1	4,87	4,87	0,00	4,82	− 0,05	5,01	+ 0,14	5,00	+ 0,13
3	11,36	11,35	− 0,01	11,30	− 0,06	11,46	+ 0,10	11,50	+ 0,14
5	17,85	17,84	− 0,01	17,78	− 0,07	17,90	+ 0,05	17,99	+ 0,14
7	24,35	24,33	− 0,02	24,26	− 0,09	24,36	+ 0,01	24,48	+ 0,13
9	30,84	30,82	− 0,02	30,74	− 0,10	30,80	− 0,04	30,97	+ 0,13
11	37,33	37,31	− 0,02	37,23	− 0,10	37,26	− 0,07	37,46	+ 0,13
13	43,82	43,80	− 0,02	43,70	− 0,12	43,70	− 0,12	43,96	+ 0,14
15	50,31	50,29	− 0,02	50,18	− 0,13	50,15	− 0,16	50,45	+ 0,14
17	56,81	56,78	− 0,03	56,67	− 0,14	56,60	− 0,21	56,94	+ 0,13
19	63,30	63,27	− 0,03	63,15	− 0,15	63,05	− 0,25	63,43	+ 0,13

j	$R_{0,15}(j)-P_{0,15}(j)$	Δ	$R_{0,16}(j)-P_{0,16}(j)$	Δ	$R_{0,17}(j)-P_{0,17}(j)$	Δ	Mittel	Δ
1	4,91	+ 0,04	4,93	+ 0,06	5,11	+ 0,24	4,95	+ 0,08
3	11,37	+ 0,01	11,43	+ 0,07	11,56	+ 0,20	11,43	+ 0,07
5	17,84	− 0,01	17,93	+ 0,08	18,02	+ 0,17	17,90	+ 0,05
7	24,30	− 0,05	24,44	+ 0,09	24,48	+ 0,13	24,38	+ 0,03
9	30,76	− 0,08	30,94	+ 0,10	30,94	+ 0,10	30,85	+ 0,01
11	37,23	− 0,10	37,44	+ 0,11	37,39	+ 0,06	37,33	0,00
13	43,70	− 0,12	43,94	+ 0,12	43,84	+ 0,02	43,81	− 0,01
15	50,15	− 0,16	50,45	+ 0,14	50,29	+ 0,02	50,28	− 0,03
17	56,62	− 0,19	56,95	+ 0,14	56,73	− 0,08	56,76	− 0,05
19	63,08	− 0,22	63,45	+ 0,15	63,16	− 0,14	63,23	− 0,07

Dazu kommt natürlich in jedem Falle der durch die Rotationsänderung bedingte Anteil der Wellenzahl. Um diese Behauptungen zu beweisen, wollen wir zunächst den Versuch machen, die Rotationsterme der Rungebanden zu bestimmen mit Hilfe der unter ihnen bestehenden Kombinationsbeziehungen (siehe Tabelle 8 und 9). Aus Tabelle 8 geht zunächst nur hervor, daß sämtliche Teilbanden einen Term gemeinsam haben. Nehmen wir hinzu, daß A. Kratzer *(19)* bereits aus dem Verhalten der Oszillationsterme auf einen gemeinsamen Anfangsterm geschlossen hat, so ergibt sich der Ansatz:

$$\left.\begin{aligned} R_{0k}(j) &= \nu_0^{0k} + F_0(j+1) - f_k(j), \quad k = 11, 12 \ldots 17, \\ P_{0k}(j) &= \nu_0^{0k} + F_0(j-1) - f_k(j), \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

woraus folgt:

$$R_{0k}(j) - P_{0k}(j) = R_{0l}(j) - P_{0l}(j), \quad (2)$$

wie es die empirischen Tatsachen verlangen. Würde man annehmen:

$$\left.\begin{aligned} R_{0k}(j) &= \nu_0^{0k} + F_0(j+1) - f_k'(j), \\ P_{0k}(j) &= \nu_0^{0k} + F_0(j-1) - f_k''(j), \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

so müßte sich eine Abhängigkeit der Differenzen

$$R_{0k}(j) - P_{0k}(j)$$

von k feststellen lassen. Dies ist aber nach Tabelle 8 nicht der Fall, denn die geringen systematischen Abweichungen sind notwendigerweise dadurch bedingt, daß es sich nicht um Beobachtungswerte handelt, sondern um Werte, die aus Deslandresschen Formeln berechnet sind, in denen der Wert 0,5, um den die negative Ordnungszahl zur Erhaltung der P-Zweige vermindert werden muß, nicht als fixer Wert 0,5 behandelt ist, sondern als selbständige Konstante fungiert. Demgemäß sind die Abweichungen am größten bei den Teilbanden, bei denen der benutzte Wert am stärksten von 0,5 abweicht. Die bei den Zweigen $R_{0,14}(j)$ und $P_{0,14}(j)$ auftretende konstante Differenz wird dadurch hervorgerufen, daß die Linien des R-Zweiges mit denen des P-Zweiges so nahe zusammenfallen, daß sie für die Rechnung als identisch angenommen sind. Wir sind also berechtigt, exakte Gleichheit der Zahlenwerte anzunehmen, und die Differenzen $R_{0k}(j) - P_{0k}(j)$ als unabhängig vom Endterm zu betrachten. Daraus ergibt sich:

$$f_k'(j) = f_k''(j) = f_k(j).$$

Ansatz 1 enthält nun noch als einzige Annahme, daß die Anfangsterme exakt gleich sind in den R- und P-Zweigen. Isolieren wir nun unter dieser Annahme den Anfangsterm, so ergibt sich aus Tabelle 11:

$$F_0(j+1) - F_0(j-1) = 3{,}246\,(j+\tfrac{1}{2}) = 4\,B^0(j+\tfrac{1}{2}).$$

Für $F_0(j)$ folgt daraus:

$$F_0(j) = B^0[j(j+1)] = 0{,}8115\,.\,[j(j+1)]. \qquad (4)$$

Wären nun die Anfangsterme verschieden in den R- und P-Zweigen, so würde sich für F_0 nicht eine einfache Funktion zweiten Grades ergeben. Da dies aber der Fall ist, ergibt sich die Richtigkeit unserer Annahme, daß die Anfangsterme in den R- und P-Zweigen exakt gleich sind.

Die Endterme ergeben sich durch die folgende Beziehung aus Gleichung (1), wenn man darin k die Werte gibt 11, 12, ..., 17:

$$R_{0k}(j-1) - P_{0k}(j+1) = f_k(j+1) - f_k(j-1).$$

Die Differenzen $R_{0k}(j-1) - P_{0k}(j+1)$ sind in Tabelle 9 enthalten. Es folgt daraus:

$$fn(j+1) - fn(j-1) = 4\,bn(j+\tfrac{1}{2}) \qquad (5)$$

mit: $b_{11} = 1{,}2649$, $b_{14} = 1{,}2175$,
$b_{12} = 1{,}2465$, $b_{15} = 1{,}1988$,
$b_{13} = 1{,}2300$, $b_{16} = 1{,}1888$,
$b_{17} = 1{,}1675$.

Tabelle 9a.

j	$5{,}0595\,(j+\frac{1}{2})$	$R_{0,11}(j-1)-P_{0,11}(j+1)$	Δ	$4{,}986\,(j+\frac{1}{2})$	$R_{0,12}(j-1)-P_{0,12}(j+1)$	Δ
2	12,65	12,65	0,00	12,47	12,42	− 0,05
4	22,77	22,76	− 0,01	22,44	22,39	− 0,05
6	32,89	32,89	0,00	32,38	32,36	− 0,02
8	43,01	43,01	0,00	42,38	42,36	− 0,02
10	53,12	53,13	+ 0,01	52,35	52,35	0,00
12	63,24	63,24	0,00	62,33	62,33	0,00
14	73,36	73,36	0,00	72,30	72,31	+ 0,01
16	83,48	83,49	+ 0,01	82,27	82,30	+ 0,03
18	93,60	93,60	0,00	92,24	92,28	+ 0,04

j	$4{,}920\,(j+\frac{1}{2})$	$R_{0,13}(j-1)-P_{0,13}(j+1)$	Δ	$4{,}870\,(j+\frac{1}{2})$	$R_{0,14}(j-1)-P_{0,14}(j+1)$	Δ
2	12,30	12,53	+ 0,23	12,18	12,38	+ 0,20
4	22,14	22,33	+ 0,19	21,92	22,11	+ 0,19
6	31,98	32,15	+ 0,17	31,66	31,85	+ 0,19
8	41,82	41,96	+ 0,14	41,40	41,59	+ 0,19
10	51,66	51,77	+ 0,11	51,14	51,33	+ 0,19
12	61,50	61,58	+ 0,08	60,88	61,06	+ 0,18
14	71,34	71,39	+ 0,05	70,62	70,80	+ 0,18
16	81,18	81,20	+ 0,02	80,36	80,54	+ 0,18
18	91,02	91,02	+ 0,00	90,10	90,28	+ 0,18

Tabelle 9b.

j	$4{,}795\,(j+\frac{1}{2})$	$R_{0,15}(j-1)-P_{0,15}(j+1)$	Δ	$4{,}755\,[j+\frac{1}{2}]$	$R_{0,16}(j-1)-P_{0,16}(j+1)$	Δ
2	11,99	12,09	+ 0,10	11,89	11,96	+ 0,07
4	21,58	21,66	+ 0,08	21,40	21,48	+ 0,08
6	31,17	31,24	+ 0,07	30,91	30,99	+ 0,08
8	40,76	40,82	+ 0,06	40,42	40,51	+ 0,09
10	50,35	50,40	+ 0,05	49,93	50,01	+ 0,08
12	59,94	60,00	+ 0,06	59,44	59,53	+ 0,09
14	69,53	69,57	+ 0,04	68,95	69,04	+ 0,09
16	79,12	79,15	+ 0,03	78,46	78,56	+ 0,10
18	88,71	88,74	+ 0,03	87,97	88,07	+ 0,10

j	$4{,}670\,(j+\frac{1}{2})$	$R_{0,17}[j-1]-P_{0,17}[j+1]$	Δ
2	11,68	12,03	+ 0,35
4	21,02	21,35	+ 0,33
6	30,36	30,67	+ 0,31
8	39,70	39,99	+ 0,29
10	49,04	49,31	+ 0,27
12	58,38	58,62	+ 0,24
14	67,72	67,93	+ 0,21
16	77,06	77,24	+ 0,18
18	86,40	86,52	+ 0,12

Aus (5) ergibt sich:

$$fn(j) = bn[j(j+1)]. \tag{6}$$

In bezug auf die Abweichungen der Tabelle 9 gilt das gleiche wie in bezug auf Tabelle 8. Ein systematischer Gang läßt sich aus dem erwähnten Grunde nicht vermeiden. Auch ist es nicht zu umgehen, daß die Abweichungen teilweise in einem ganz bestimmten Sinne erfolgen, denn es bleibt immerhin willkürlich, wie viele der berechneten Werte man zur Termbestimmung benutzen will. Die Festlegung der Konstanten ist so erfolgt, daß die sich aus den Zahlenwerten ergebende konstante zweite Differenz als näherungsweise gleich 8 b angenommen wurde. Geringe Abänderungen sind dann in dem Sinne vorgenommen, daß die systematischen Abweichungen kleiner wurden. Sie beziehen sich jeweils nur auf die letzte angegebene Dezimalstelle.

Wenn nun, wie im Anfang des Paragraphen behauptet wurde, die Füchtbauerbanden und die Rungebanden zu ein und demselben Bandensystem gehören, so müssen die aus den Füchtbauerbanden berechneten Werte b_2, b_3, b_4, b_5 und die aus den Rungebanden gefundenen Werte b_{11}, b_{12}, b_{13}, b_{14}, b_{15}, b_{16}, b_{17} auf einer glatten Kurve liegen, deren Gleichung näherungsweise wiedergegeben wird durch:

$$b(n) = b^0 - \alpha n = \varphi(n). \tag{7}$$

Ferner müssen die aus den Füchtbauerbanden erhaltenen Werte B_5, B_6, B_7, B_8 und der aus den Rungebanden gewonnene Wert B^0 der gleichen Forderung genügen; sie müssen ebenfalls auf einer glatten Kurve liegen, deren Gleichung näherungsweise ist:

$$B(n') = B^0 - \alpha' n = \Phi(n'). \tag{8}$$

Die Abhängigkeit der Konstanten b_k bzw. B_i von n bzw. von n' ist in Fig. 2 bzw. 3 graphisch dargestellt. Man sieht, daß beide Forderungen erfüllt sind. Damit ist bewiesen, daß Füchtbauerbanden und Rungebanden zu dem gleichen Bandensystem gehören, zu demselben System, zu dem, wie wir sehen werden, auch die Schumannbanden (1) gehören, und das wir darum nach dem Entdecker der ersten in dieses System gehörenden Banden als das System der Schumannbanden bezeichnen wollen. Das Bestehen des Zusammenhangs zwischen Rungebanden und Füchtbauerbanden bietet gleichzeitig ein eindeutiges Kriterium für die Richtigkeit unseres Ansatzes (1) § 2.

Ferner ist dadurch die relative Zuordnung der Oszillationsquantenzahlen n' und n, wie sie von Anfang an eingeführt wurde, eindeutig festgelegt und erklärt. Es fragt sich nun noch, ob die gewählten Werte n'

und n auch die Absolutwerte darstellen. Diese Frage wird erst im nächsten Paragraphen entschieden werden können.

§ 3. Das Gesamtsystem der Schumannbanden. Um zu einer geschlossenen Darstellung der Schumannbanden im weiteren Sinne zu gelangen, genügt es nicht, die Rotationsterme und ihre Abhängigkeit von

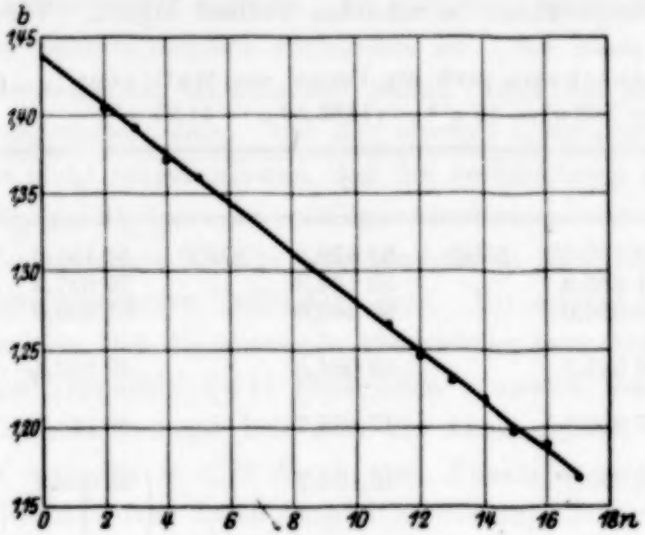


Fig. 2.
$b(n) = b^0 - \alpha n + \cdots$

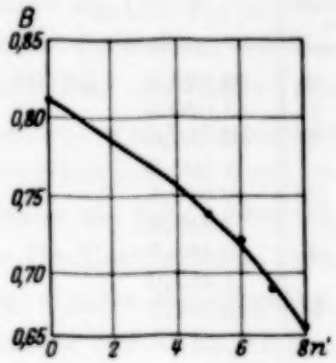


Fig. 3.
$B(n') = B^0 - \alpha' n' + \cdots$

der Oszillation festzulegen. Es bleibt noch die Aufgabe, die Nullinien genau zu bestimmen, ein Problem, das identisch ist mit der Bestimmung der Oszillationsterme.

Die Nullinien ergeben sich aus:

$$\left.\begin{aligned} \nu_0^{ik} &= R_{ik} - [F_i(j+1) - f_k(j)], \\ \nu_0^{ik} &= P_{ik} - [F_i(j-1) - f_k(j)]. \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

Bei der Berechnung ist so verfahren, daß aus allen Werten, die man aus zusammengehörigen Zweigen erhält, jedesmal das Mittel genommen wurde. Dabei sind wiederum die nach den Ausführungen des ersten Paragraphen

Tabelle 10.

n \ n'	5		6		7		8
0	52 556,1		53 117,1		53 652,6		54 149,7
1	51 002,1		51 563,7		52 098,6		52 595,7
2	**49 470,9**		50 032,4		50 567,3		51 064,4
	1 508,6						
3	**47 962,3**	561,6	**48 524,0**	535,0	**49 058,9**	497,0	**49 556,0**
	1 485,8		1 486,0		1 485,9		1 486,0
4	**46 476,5**	561,5	**47 038,0**	535,0	**47 573,0**	497,0	**48 070,0**
	1 464,9		1 465,1		1 464,0		
5	**45 011,6**	561,3	**45 572,9**	536,0	**46 109,0**		

als offensichtlich falsch erkannten Werte ausgeschlossen worden. Die auf diese Weise gewonnenen Werte sind in Tabelle 10 angegeben (die fetten Zahlen). Ferner sind die durch Extrapolation bestimmten Werte der Zeilen $n = 0$, $n = 1$, $n = 2$ darin enthalten. Zum Vergleich ist in Tabelle 11 das Nullinienschema aufgestellt, das sich aus der von Mulliken *(29)* aus den Rungebanden berechneten Formel ergibt. Ver-

Tabelle 11. Nullinienschema nach der Formel von Mulliken:
$\nu(n', n) = 49\,359{,}3 + 708\,n' - 13\,n'^2 - (1565{,}37\,n - 11{,}37\,n^2)$.

n \ n'	5		6		7		8
0	52 574,3	565,0	53 139,3	539,0	53 678,3	513,0	54 191,3
1	51,020,3		51 585,3		52 124,3		52 637,3
2	49 489,0		50 054,0		50 593,0		51 106,0
	1 508,5						
3	47 980,5		48 545,5		49 084,5		49 597,5
	1 485,8						
4	46 494,7		47 059,7		47 598,7		48 111,7
	1 463,0						
5	45 031,7		45 596,7		46,135,7		46 648,7

gleicht man die Differenzen aufeinanderfolgender Nullinien in beiden Darstellungen in senkrechter Richtung, so findet man relativ gute Übereinstimmung, in wagerechter Richtung dagegen zeigen sich systematische stärkere Abweichungen. Der geringe Unterschied in den Differenzen $\nu_0^{n'4} - \nu_0^{n'5}$ dürfte darin seine Ursache haben, daß in dieser Gegend sämtliche Linien der Füchtbauerbanden in der Beobachtung unscharf waren, und außerdem die Normalen unsicher sind. Wir werden also, um richtigere Ergebnisse zu erhalten, zunächst einmal die Werte der Zeile $n = 5$ um etwa zwei Einheiten erhöhen müssen. Was die Abweichungen der Nullinien der beiden Schemata in der Längsrichtung betrifft, so besteht kein Grund, von der erhaltenen Darstellung abzugehen. Trägt man die Differenzen $\Delta\nu_0$ in ihrer Abhängigkeit von n' ($\Delta\nu_0$ ist gleich der Differenz der Nullinien in den beiden Schemata) graphisch auf, so ergibt sich folgendes Bild:

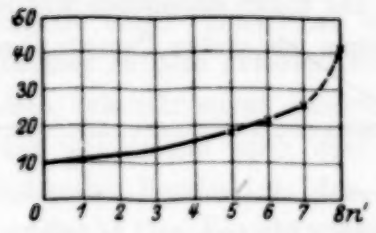


Fig. 4.

Da $\Delta\nu_0$ für $n' = 0$ nicht verschwindet, sind wir, um zu einer geschlossenen Darstellung zu gelangen, gezwungen, außer einer Abänderung der Konstanten in der Formel von Mulliken eine konstante Verschiebung des gesamten Mullikenschen Nulliniensystems vorzunehmen. Diese

Notwendigkeit wird allerdings ohne weiteres durch die Tatsache verständlich, daß die Rungeschen Wellenlängen, aus denen die Formel berechnet ist, nicht auf Vakuum reduziert sind. Dadurch fallen die Wellenzahlen auf diesem Gebiete um rund zehn Einheiten zu groß aus.

Aus Fig. 4 ist weiterhin ersichtlich, daß bei $n' = 8$ plötzlich eine Diskontinuität auftritt. Es läßt sich jedoch nicht mit Sicherheit sagen, ob diese tatsächlich vorhanden ist. Sie kann ebensowohl einen tieferen theoretischen Hintergrund haben (Nähe der Dissoziation), als auch nur vorgetäuscht sein. Bei der starken Überlagerung in dieser Gegend ist es nicht ausgeschlossen, daß die beobachteten Zweige $R_{83}(j)$, $P_{83}(j)$ und $R_{84}(j)$, $P_{84}(j)$ eine zufällige Anordnung von Linien darstellen, die die theoretischen Zweige vortäuschen, in Wirklichkeit aber Ausläufer der verschiedensten Teilbanden sind. Mir scheint es jedoch wahrscheinlicher zu sein, daß die anormale Abweichung tatsächlich vorhanden ist, denn es sind immerhin zwei Teilbanden gemessen, bei denen sie beobachtet ist. Dementsprechend läßt sich die Abhängigkeit des Oszillationsterms von n' nur für $n' < 8$ durch eine Funktion zweiten Grades wiedergeben. Bestimmt man durch Ausgleichsrechnung die Konstanten des Anfangsterms (für den Endterm sind die Ergebnisse von Mulliken zugrunde gelegt), so gelangt man zu der in Tabelle 12 angegebenen rechnerischen Darstellung des Nullinienschemas, das als endgültiges Resultat unserer Untersuchungen angesehen werden soll. Die Zeile $n' = 8$ ist der Tabelle 12 angegliedert.

Zum Schluß unserer Betrachtungen über die Schumannbanden wollen wir noch einen Vergleich anstellen mit den Ergebnissen von L. und E. Bloch *(8)*, von Ducleaux und Jeantet *(9)* und S. W. Leifson *(10)*. Es handelt sich hierbei um Messungen im Gebiet der eigentlichen Schumannbanden im engeren Sinne (Zeile $n = 0$, siehe Tabelle 12) und um die Zeile $n = 1$ (Tabelle 12). Wesentlich ist, daß die Banden durch Absorption in kaltem Sauerstoff erhalten wurden, die der Zeile $n = 1$ allerdings nur durch Benutzung sehr langer Wege. Wie bereits A. Kratzer *(19)* bemerkt hat, folgt aber aus der spezifischen Wärme des Sauerstoffs, daß bei normaler Temperatur noch fast alle Moleküle sich im unangeregten Schwingungszustand befinden müssen. Die eigentlichen Schumannbanden sind demnach dadurch ausgezeichnet, daß der Endzustand der Emission (Anfangszustand der Absorption) allen gemeinsam ist, und daß dieser gemeinsame Endzustand gleichzeitig Nullzustand ist. Sie werden erzeugt durch die Übergänge $i \to 0$ $(n' \to n)$, in bezug auf Absorption $0 \to i$ $(n \to n')$. Damit ist nun auch die

Tabelle 12.

$$\nu_0(n', n) = \nu_{el} + T_{osc}(n') - t_{osc}(n),$$

$$\nu_0(n', n) = \nu_{el} + (\nu^{0'} \cdot n' - x' \cdot n'^2) - (\nu^0 \cdot n - x \cdot n^2),$$

$$\nu_0(n', n) = 49349{,}1 + (707{,}9\, n' - 13{,}3\, n'^2) - (1565{,}37\, n - 11{,}37\, n^2),$$

$$\nu_0(n', n) = 49777{,}3 + [721{,}2\,(n' + \tfrac{1}{2}) - 13{,}3\,(n' + \tfrac{1}{2})^2] - [1576{,}74\,(n + \tfrac{1}{2}) - 11{,}37\,(n + \tfrac{1}{2})^2],$$

$(n' = 0, 1, \ldots 7)$.

n \ n'	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	49349,1	50043,7	*50711,7*	**51353,1**	**51967,9**	**52556,1**	**53117,7**	**53652,7**	**54150**
1	47795,1	48489,7	49157,7	49799,1	50413,9	*51002,1*	*51563,7*	*52098,7*	*52596*
2	46263,8	46958,4	47626,4	48267,8	48882,6	**49470,8**	50032,4	50567,4	51064
3	44756,3	45449,9	46117,9	46759,3	47374,1	**47962,3**	**48523,9**	**49058,9**	**49556**
4	43270,5	43964,1	44632,1	45273,5	45888,3	**46476,5**	**47038,1**	**47573,1**	**48070**
5	41807,5	42501,1	43169,1	43810,5	44425,3	**45013,5**	**45575,1**	**46110,1**	46607
6	40366,2								
7	38948,6								
8	37553,8								
9	36181,7								
10	34832,4								
11	33505,8								
12	32201,9								
13	30920,8								
14	29662,4								
15	28426,8								
16	27213,9								
17	26023,7								

Fettdruck und schwarz umrändert: Absorptionsbanden von Füchtbauer und Holm.

Schwarz umrändert: Emissionsbanden von Runge.

Fettdruck: Absorptionsbanden von Schumann, genauer untersucht von L. und E. Bloch und Leifson.

Schräger Druck: Absorptionsbanden von Ducleaux und Jeantet.

Oszillationsquantenzahl des Endzustands n dem absoluten Werte nach festgelegt. Ob die gewählte Numerierung von n' ebenfalls den Absolutwerten entspricht, kann mit Bestimmtheit nicht gesagt werden. Doch sind jenseits der dadurch gezogenen Grenze weder in Absorption noch in Emission Sauerstoffbanden gefunden worden, so daß aller Wahrscheinlichkeit nach durch die gewählte Numerierung von n' ebenfalls die absoluten Werte dargestellt werden.

Die von den genannten Autoren beobachteten Linien stehen nur bei S. W. Leifson *(10)* und dort auch nur zum Teil zur Verfügung. Bei einem Vergleich sind nun folgende Umstände zu berücksichtigen. Es sind entsprechend der geschichtlichen Entwicklung die Kanten angegeben, wodurch von vornherein gegenüber einer Nulliniendarstellung Abweichungen bedingt sind, die allerdings in diesem Falle, wo Kanten und

Nullinien nahe zusammenfallen, gering sind. Ferner ist in jedem Falle nur ein Zweig angegeben, da die Meßgenauigkeit nicht ausreichte, um die verhältnismäßig nahe zusammenfallenden *R*- und *P*-Zweige zu trennen. Diese beiden Zweige sind dann jeweils durch eine gemeinsame Deslandressche Formel wiedergegeben. Abgesehen von Unterschieden, die durch Verschiedenheit der Normalen bedingt sind, muß also das Ergebnis unseres Vergleichs notwendig so sein, daß die aus den Deslandresschen Formeln sich ergebenden Linien etwa das Mittel sind aus benachbarten Linien zusammengehöriger *R*- und *P*-Zweige.

Zunächst wollen wir unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte die Beobachtungen von S. W. Leifson auf ihre Übereinstimmung hin prüfen mit den hier erhaltenen Resultaten.

Leifson			Vorliegende Arbeit		
Kanten	1. Diff.	2. Diff.	Nullinien	1. Diff.	2. Diff.
51 954			51 967,9		
	592			588,2	
52 546		31	52 556,1		26,6
	561			561,6	
53 107		26	53 117,7		26,6
	535			535,0	
53 642		32	53 652,7		37,7
	503			497,3	
54 145			54 150		

Leifson				Vorliegende Arbeit					
m	beob.	ber.	Δ	j	$R_{70}(j)$	Δ	j	$P_{70}(j)$	Δ
0	53 642	53 638	+ 4	5	53 639	+ 3	3	53 640	+ 2
				7	622	—	5	623	—
1	602	608	— 6	9	599	+ 3	7	601	+ 1
2	570	573	— 3	11	571	— 1	9	573	— 3
3	533	535	— 2	13	536	— 3	11	539	— 6
4	493	492	+ 1	15	495	— 2	13	499	— 6
5	447	446	+ 1	17	449	— 2	15	454	— 7
6	396	395	+ 1	19	396	0	17	402	— 6
7	339	340	— 1	21	337	+ 2	19	344	— 5
8	279	281	— 2	23	273	+ 6	21	281	— 2

m	beob.	ber.	Δ	j	$R_{80}(j)$	Δ	j	$P_{80}(j)$	Δ
0	54 145	54 141	+ 4	3	54 146	— 1	1	54 147	— 2
				5	135	—	3	136	—
				7	117	—	5	119	—
1	105	109	— 4	9	094	+ 11	7	097	+ 8
2	071	074	— 3	11	064	+ 7	9	068	+ 3
3	032	034	— 2	13	028	+ 4	11	033	— 1
4	53 990	53 990	0	15	53 986	+ 4	13	53 992	— 2
5	943	941	+ 2	17	937	+ 6	15	944	— 1
6	891	889	+ 2	19	882	+ 9	17	890	+ 1
7	833	832	+ 1	21	821	+ 12	19	830	+ 3
8	769	772	— 3	23	755	+ 14	21	765	+ 4

L. und E. Bloch und Ducleaux und Jeantet geben folgende Werte und Formeln an:

L. u. E. Bloch Ducleaux u. Jeantet			Vorliegende Arbeit			
Kanten	1. Diff.	2. Diff.	n'	Nullinien ($n=0$)	1. Diff.	2. Diff.
50 727			2	50 711,7		
	643				641,4	
51 370		26	3	51 353,1		26,6
	617				614,8	
51 987		26	4	51 967,9		26,6
	591				588,2	
52 578		30	5	52 556,1		26,6
	561				561,6	
53 139		30	6	53 117,7		26,6
	531				535,0	
53 670			7	53 652,7		

Ducleaux u. Jeantet			Vorliegende Arbeit			
Kanten	1. Diff.	2. Diff.	n'	Nullinien ($n=1$)	1. Diff.	2. Diff.
51 021			5	51 002,1		
	564				561,6	
51 585		33	6	51 563,7		26,6
	531				535,0	
52 116		31	7	52 098,7		37,7
	500				497,3	
52 616			8	52 596		

				n \ n'	5	6	7
Bloch	52 578	53 139	53 670	0	52 556,1	53 117,7	53 652,7
Diff.	1557	1554	1554		1554,0	1554,0	1554,0
Ducleaux und Jeantet . .	51 021	51 585	52 116	1	51 002,1	51 563,7	52 098,7

Ducleaux u. Jeantet		j	$R_{20}(j)$	Δ	j	$P_{20}(j)$	Δ
m	$v = 50727 - 2{,}8\,m^2$						
2	50 716	5	50 701,5	+ 14,5	3	50 699,2	+ 16,8
3	702	7	687,7	+ 14,3	5	684,3	+ 17,7
4	682	9	668,7	+ 13,3	7	664,2	+ 17,8
5	657	11	644,5	+ 12,5	9	638,9	+ 18,1

Erniedrigt man die für die Kanten angegebenen Werte jeweils um 15 bis 25 Einheiten, so erhält man eine Übereinstimmung, wie sie theoretisch zu erwarten ist:

Ducleaux und Jeantet		Vorliegende Arbeit					
m	$\nu = 50727 - 2{,}8\,m^2 - 15{,}5$	j	$R_{20}(j)$	Δ	j	$P_{20}(j)$	Δ
2	50 700,5	5	50 701,5	− 1,0	3	50 699,2	+ 1,3
3	686,5	7	687,7	− 1,2	5	684,3	+ 2,2
4	666,5	9	668,7	− 2,2	7	664,2	+ 2,3
5	641,5	11	644,5	− 3,0	9	638,9	+ 2,6

Bloch		Vorliegende Arbeit					
m	$\nu = 51370 - 2{,}84\,m^2 - 17{,}0$	j	$R_{30}(j)$	Δ	j	$P_{30}(j)$	Δ
1	51 350,2	3	51 351,3	− 1,1	1	51 350,2	0,0
2	341,6	5	342,4	− 0,8	3	340,5	+ 1,1
3	327,4	7	328,1	− 0,7	5	325,3	+ 2,1
4	307,6	9	308,5	− 0,9	7	304,9	+ 2,7

Bloch		Vorliegende Arbeit					
m	$\nu = 51987 - 2{,}88\,m^2 - 19{,}5$	j	$R_{40}(j)$	Δ	j	$P_{40}(j)$	Δ
1	51 964,6	3	51 965,8	− 1,2	1	51 965,0	+ 0,4
2	956,0	5	956,5	− 0,5	3	955,0	+ 1,0
3	941,6	7	941,7	− 0,1	5	939,8	+ 1,8
4	921,4	9	922,9	− 1,5	7	919,1	+ 2,3

Bloch		Vorliegende Arbeit					
m	$\nu = 52578 - 2{,}92\,m^2 - 23{,}0$	j	$R_{50}(j)$	Δ	j	$P_{50}(j)$	Δ
1	52 552,1	3	52 553,6	− 1,5	1	52 553,1	− 1,0
2	543,3	5	544,0	− 0,7	3	543,2	+ 0,1
3	528,7	7	528,7	0,0	5	527,6	+ 1,1
4	508,3	9	507,9	+ 0,4	7	506,5	+ 1,8

Bloch		Vorliegende Arbeit					
m	$\nu = 53139 - 2{,}98\,m^2 - 23{,}0$	j	$R_{60}(j)$	Δ	j	$P_{60}(j)$	Δ
1	53 113,0	3	53 114,8	− 1,8	1	53 114,8	− 1,8
2	104,1	5	104,7	− 0,6	3	104,7	− 0,6
3	089,2	7	088,9	+ 0,3	5	088,9	+ 0,3
4	068,3	9	067,3	+ 1,0	7	067,3	+ 1,0

Bloch		Vorliegende Arbeit					
m	$\nu = 53670 - 3{,}02\,m^2 - 20{,}0$	j	$R_{70}(j)$	Δ	j	$P_{70}(j)$	Δ
1	53 647,0	3	53 649,3	− 2,3	1	53 649,8	− 2,8
2	637,9	5	638,5	− 0,6	3	639,6	− 1,7
3	622,8	7	621,7	+ 1,1	5	623,3	− 0,5
4	601,7	9	599,0	+ 2,7	7	601,2	+ 0,5

Ducleaux und Jeantet		Vorliegende Arbeit					
m	$\nu = 51\,021 - 2{,}9\,m^2 - 20{,}0$	j	$R_{51}(j)$	Δ	j	$P_{51}(j)$	Δ
1	50 998,1	3	50 999,8	− 1,7	1	50 999,3	− 0,4
2	989,4	5	990,5	− 1,1	3	989,5	− 0,1
3	974,9	7	975,6	− 0,7	5	974,1	+ 0,8
4	954,6	9	955,3	− 0,7	7	953,3	+ 1,3

Ducleaux und Jeantet		Vorliegende Arbeit					
m	$\nu = 51\,585 - 3{,}0\,m^2 - 21{,}0$	j	$R_{61}(j)$	Δ	j	$P_{61}(j)$	Δ
1	51 561,0	3	51 561,1	− 0,1	1	51 560,8	+ 0,2
2	552,0	5	551,3	+ 0,7	3	550,9	+ 1,1
3	537,0	7	536,0	+ 1,0	5	535,5	+ 1,5
4	516,0	9	515,1	+ 0,9	7	514,5	+ 1,5

Ducleaux und Jeantet		Vorliegende Arbeit					
m	$\nu = 52\,116 - 3{,}1\,m^2 - 19{,}0$	j	$R_{71}(j)$	Δ	j	$P_{71}(j)$	Δ
1	52 093,0	3	52 095,5	− 1,6	1	52 095,9	− 2,0
2	084,6	5	085,1	− 0,5	3	085,8	− 1,2
3	069,1	7	068,9	+ 0,2	5	069,9	− 0,8
4	047,4	9	046,8	+ 0,6	7	048,1	− 0,7

Ducleaux und Jeantet		Vorliegende Arbeit					
m	$\nu = 52\,616 - 3{,}1\,m^2 - 21{,}0$	j	$R_{81}(j)$	Δ	j	$P_{81}(j)$	Δ
1	52 591,9	3	52 592,2	− 0,3	1	52 593,1	− 1,2
2	582,6	5	581,2	+ 1,4	3	582,9	− 0,3
3	567,1	7	564,2	+ 2,9	5	566,6	+ 0,5
4	545,4	9	541,1	+ 4,3	7	544,2	+ 1,2

Ein Vergleich der Zahlenwerte läßt erkennen, daß die Übereinstimmung (abgesehen von Unterschieden in den Normalen) als ausreichend bezeichnet werden darf, um die von den genannten Autoren gemessenen Sauerstoffbanden zu identifizieren mit den auf Grund der Ergebnisse dieser Arbeit berechneten Zweigen.

Als endgültiges Ergebnis unserer Untersuchungen können wir also folgendes aussprechen:

Die von Schumann *(1)* zuerst im Ultraviolett beobachteten Sauerstoffbanden, die dann später genauer untersucht und ergänzt sind durch L. und E. Bloch *(8)*, Ducleaux und Jeantet *(9)* und S. W. Leifson *(10)*, werden durch den gleichen Elektronensprung erzeugt wie die durch Erhitzen erhaltenen Sauerstoffbanden von Füchtbauer und Holm *(12)* und die Emissionsbanden von Runge *(11)*; sie bilden ein und dasselbe Bandensystem: das System der Schumannbanden.

Die Termdarstellung des Systems ist in der allgemeinen Formel enthalten:

$$
\left.\begin{aligned}
\nu(l_a, l_c, n', n, j) &= \nu_{el} + T_{osz}(l_a, n') - t_{osz}(l_c, n) + T_{rot}(l_a, n', j + \Delta) - t_{rot}(l_c, n, j),\\
\nu_{el} &= 49\,777{,}3,\\
T_{osz}(l_a, n') &= 721{,}2\,(n' + \tfrac{1}{2}) - 13{,}3\,(n' + \tfrac{1}{2})^2/n' = 0{,}1 \ldots 7,\\
t_{osz}(l_c, n) &= 1576{,}74\,(n + \tfrac{1}{2}) - 13{,}37\,(n + \tfrac{1}{2})^2,\\
\Delta &= \pm 1,\\
T_{rot}(l_a, n', j) &= F(n', j) \qquad j = 0, 2, 4, 6, \ldots,\\
t_{rot}(l_c, n, j) &= f(n, j) \qquad j = 1, 3, 5, \ldots,\\
F(n', j) &= B(n')\,[j(j+1)] \qquad j = 0, 2, 4, 6, \ldots,\\
f(n, j) &= b(n)\,[j(j+1)] \qquad j = 1, 3, 5, \ldots.
\end{aligned}\right\} \quad (2)
$$

n'	$B(n')$	n	$b(n)$	n	$b(n)$
0	0,8115	0	1,439	9	1,295
1	0,799	1	1,423	10	1,280
2	0,786	2	1,405	11	1,2649
3	0,772	3	1,392	12	1,2465
4	0,756	4	1,372	13	1,2300
5	0,739	5	1,360	14	1,2175
6	0,720	6	1,342	15	1,1988
7	0,690	7	1,327	16	1,1888
8	0,665	8	1,311	17	1,1675

Es sei noch hinzugefügt, daß mindestens einer der Terme als doppelt bezeichnet werden muß, da nach einer persönlichen Mitteilung von Herrn Geheimrat Runge an Herrn Prof. Kratzer die Linien bei größeren Werten von j Aufspaltung zeigen.

II. Die atmosphärischen Sauerstoffbanden.

§ 4. Die Banden A, B, α, α' und α''. Unter den atmosphärischen Sauerstoffbanden verstehen wir die fünf Banden $A, B, \alpha, \alpha', \alpha''$ am roten Ende des Sonnenspektrums, die durch Absorption in der Erdatmosphäre hervorgerufen werden. Zwischen die starken Absorptionslinien der A-Bande schachteln sich noch sehr schwache Linien, die in ihrer Anordnung das charakteristische Bild der übrigen zeigen. Diese sich schon durch Lage und Intensität auszeichnende Bande, die wir mit A'-Bande bezeichnen wollen, ist anders zu deuten als die Banden $A, B, \alpha, \alpha', \alpha''$ und soll daher eine gesonderte Behandlung erfahren. Die Banden A, B, α, α', α'' bestehen aus je zwei Dublettzweigen, die wir mit R-Dublettzweig und P-Dublettzweig bezeichnen wollen. Die langwelligeren

Tabelle 13a.

j	A-Bande, $\lambda = 7596$ Å.-E.*					
	$\overline{R}^A(j)$	$R^A(j)$	$D_R^A(j)$	$\overline{P}^A(j)$	$P^A(j)$	$D_P^A(j)$
1	13 128,301	13 126,412	1,889	—	13 118,054	—
3	133,448	131,504	1,944	13 114,093	112,033	2,060
5	—	136,224	—	107,634	105,603	2,031
7	142,600	140,590	2,010	100,808	098,845	1,963
9	146,584	144,565	2,019	093,652	091,731	1,921
11	150,182	148,170	2,012	086,133	084,222	1,911
13	—	151,391	—	078,228	076,319	1,909
15	—	—	—	069,958	068,089	1,869
17	158,722	—	—	061,545	059,665	1,880
19	160,839	—	—	052,351	050,493	1,858
21	162,495	160,323	2,172	042,934	041,133	1,801
23	163,799	161,594	2,205	033,207	031,400	1,807
25	164,688	162,495	2,193	023,083	021,294	1,789
27	165,193	162,983	2,210	012,585	010,880	1,767
29	—	—	—	001,719	12 999,961	1,758
31	—	—	—	12 990,467	988,728	1,739
33	—	—	—	978,833	977,118	1,715
35	—	—	—	966,830	965,120	1,710

Tabelle 13b.

j	B-Bande, $\lambda = 6869$ Å.-E.					
	$\overline{R}^B(j)$	$R^B(j)$	$D_R^B(j)$	$\overline{P}^B(j)$	$P^B(j)$	$D_P^B(j)$
1	14 532,907	14 531,034	1,873	—	14 522,793	—
3	537,823	535,869	1,954	14 518,739	516,655	2,084
5	542,184	540,202	1,982	512,007	509,996	2,011
7	546,005	543,992	2,013	504,805	502,828	1,977
9	549,309	547,275	2,034	497,089	495,139	1,950
11	552,053	550,029	2,024	488,859	486,940	1,919
13	554,331	552,298	2,033	480,124	478,223	1,901
15	556,014	553,954	2,060	470,856	468,987	1,869
17	—	—	—	461,098	459,237	1,861
19	557,910	555,770	2,140	450,810	448,972	1,838
21	—	—	—	439,998	438,184	1,814
23	—	—	—	428,689	426,878	1,811
25	—	—	—	416,844	415,052	1,792
27	—	—	—	404,512	402,755	1,757
29	—	—	—	391,625	—	—
31	—	—	—	378,196	—	—
33	—	—	—	364,574	—	—

* Die Daten der A-, B- und A'-Bande gehen auf die Messungen von Meggers *(23)* zurück und sind nach Babcock *(24)* korrigiert.

Tabelle 13c.

j	α-Bande, $\lambda = 6278$ Å.-E. *					
	$\overline{R}^{\alpha}(j)$	$R^{\alpha}(j)$	$D_R^{\alpha}(j)$	$\overline{P}^{\alpha}(j)$	$P^{\alpha}(j)$	$D_P^{\alpha}(j)$
1	15 909,626	15 907,748	1,878	—	15 899,628	—
3	914,284	912,332	1,952	15 895,456	893,372	2,084
5	918,250	916,264	1,986	888,473	886,467	2,006
7	921,530	919,502	2,028	880,864	878,885	1,979
9	924,211	922,081	2,030	872,586	870,627	1,959
11	926,032	923,985	2,047	863,660	861,734	1,926
13	927,309	925,208	2,101	854,084	852,164	1,920
15	927,840	925,695	2,145	843,866*	841,958*	1,908
17	—	—	—	832,914*	831,048*	1,866

j	α'-Bande, $\lambda = 5790$ Å.-E.					
	$\overline{R}^{\alpha'}(j)$	$R^{\alpha'}(j)$	$D_R^{\alpha'}(j)$	$\overline{P}^{\alpha'}(j)$	$P^{\alpha'}(j)$	$D_P^{\alpha'}(j)$
1	17 257,557	17 255,693	1,864	—	17 247,671	—
3	262,022	260,071	1,951	17 243,475	241,444	2,031
5	265,518	263,512	2,006	236,131	234,173	1,958
7	268,196	266,240	1,956	228,110	226,143	1,967
9	270,164	268,196	1,968	219,341	217,355	1,986
11	271,229	269,150	2,079	209,725	207,779	1,946
13	271,506	269,483	2,023	199,267	197,333	1,934
15	—	—	—	187,842	186,137	1,705
17	—	—	—	175,944	174,172	1,772
19	—	—	—	163,124	161,198	1,926
21	—	—	—	149,361	147,088	1,273
23	—	—	—	134,838	133,086	1,752

Tabelle 13d.

j	α''-Bande, $\lambda = 5380$ Å.-E.					
	$\overline{R}^{\alpha''}(j)$	$R^{\alpha''}(j)$	$D_R^{\alpha''}(j)$	$\overline{P}^{\alpha''}(j)$	$P^{\alpha''}(j)$	$D_P^{\alpha''}(j)$
1	18 577,45	18 575,48	1,97	—	18 567,55	—
3	582,28	—	—	18 563,48	561,42	2,06
5	—	—	—	556,42	554,36	2,06
7	587,88	—	—	548,33	546,27	2,06
9	589,19	—	—	539,05	537,16	1,89
11	—	—	—	528,74	526,86	1,88
13	—	—	—	—	—	—
15	—	584,18	—	—	—	—
17	—	—	—	—	—	—
19	579,35					

* Die Daten der Banden α, α' und α'' gehen zurück auf H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie, die der α-Bande sind nach Babcock korrigiert.

j	A'-Bande, $\lambda = 7596$ Å.E.					
	$\overline{R}^{A'}(j)$	$R^{A'}(j)$	$D_R^{A'}(j)$	$\overline{P}^{A'}(j)$	$P^{A'}(j)$	$D_P^{A'}(j)$
2	13 127,441	—		13 116,647	—	
4	132,555	13 130,612	1,943	110,559	13 108,543	2,016
6	137,244	135,264	1,960	104,122	102,150	1,972
8	141,546	139,486	2,060	097,347	095,407	1,940
10	145,515	143,530	1,985	090,244	088,316	1,928
12	149,106	(147,342)	(1,766)	082,788	080,891	1,897
14	152,348	—	—	074,970	073,100	1,870
16	155,214	—	—	066,814	064,958	1,856
18	157,734	155,614	2,120	058,340	056,490	1,850
20	159,874	—	—	—	047,667	—
22	—	—	—	—	038,460	—

Komponenten der R-Dublettzweige bezeichnen wir mit R^k, die kurzwelligeren als R-ähnliche Zweige mit $\overline{R}^k$; entsprechend nennen wir die langwelligeren Komponenten der P-Dublettzweige P^k, die kurzwelligeren als P-ähnliche Zweige $\overline{P}^k$ ($k = A, B, \alpha, \alpha', \alpha''$; siehe die Tabelle 13).

Die Termisolierung der atmosphärischen Sauerstoffbanden ist exakt durchführbar nur bei den R- und P-Zweigen. Die Termbestimmung der als $\overline{R}$ und $\overline{P}$ bezeichneten Zweige ist nicht eindeutig möglich, da sich unter ihnen keine exakten Kombinationsbeziehungen aufstellen lassen. Es läßt sich jedoch auch für diese Zweige eine bestimmte Darstellung wahrscheinlich machen. Zu dem Zweck müssen wir zunächst die Terme der R- und P-Zweige bestimmen.

Wir behaupten:

$$\begin{aligned} R^k(j) &= \nu_{00}^k + F_1^k(j+1) - f_1(j) \\ P^k(j) &= \nu_{00}^k + F_1^k(j-1) - f_1(j) \end{aligned} \qquad k = A, B, \alpha, \alpha', \alpha'' \qquad (1)$$

Dann muß sein:

$$R^k(j-1) - P^k(j+1) = f_1(j+1) - f_1(j-1),$$

also:

$$R^A(j-1) - P^A(j+1) = R^B(j-1) - P^B(j+1) = R^\alpha(j-1) - P^\alpha(j+1) \text{ usw.}$$

Tabelle 14 zeigt, daß dies der Fall ist. Aus der Gleichheit an sich folgt zunächst nur, daß ein Term gemeinsam ist. A. Kratzer *(19)* hat jedoch gezeigt, daß dies nach dem Verhalten des Oszillationsterms der Endterm sein muß, was auch mit der oben § 3 genannten Forderung der Thermodynamik übereinstimmt*. Es wird sich ergeben, daß dieser Term auch

* Die Kombinationsbeziehungen Tabelle 14 berechtigen an und für sich noch nicht, die Endterme in 1 gleich zu setzen; die Tatsache, daß der unter dieser

Tabelle 14. $R(j-1)-P(j+1)$.

j	berechn.	A-Bande beob.	B-Bande beob.	α-Bande beob.	α'-Bande beob.	α''-Bande beob.	Mittel	Δ
2	14,379	14,379	14,379	14,376	14,249*	14,06*	14,378	− 0,001
4	25,881	25,901	25,873	25,865	25,898	—	25,884	+ 0,003
6	37,377	37,379	37,374	37,379	37,369	—	37,375	− 0,002
8	48,868	48,859	48,853	48,875	48,885	—	48,868	0,000
10	60,351	60,343	60,335	60,347	60,417*	—	60,342	− 0,009
12	71,823	71,851	71,806	71,821	71,817	—	71,824	+ 0,001
14	83,287	83,302	83,311	83,250	83,346	—	83,302	+ 0,015
16	94,731	—	94,717	94,647*	—	—	94,717	− 0,014
18	106,162	—	—	—	—	—	—	—
20	117,578	—	117,586	—	—	—	117,586	+ 0,008
22	128,970	128,923*	—	—	—	—	128,923	− 0,047
24	140,344	140,300*	—	—	—	—	140,300	− 0,044
26	151,688	151,677*	—	—	—	—	151,677	− 0,011
28	162,991	163,022*	—	—	—	—	163,022	+ 0,031

$$R(j-1)-P(j+1) = 5{,}7520\left(j+\tfrac{1}{2}\right) - 39{,}2\,.\,10^{-6}\left[\left(j+\tfrac{1}{2}\right)^3+\left(\tfrac{7}{8}j+\tfrac{1}{2}\right)\right].$$

Bei der Bildung der Mittelwerte sind die mit einem * versehenen Zahlen nicht verwendet worden.

mit dem unangeregten, schwingungslosen Term des Schumannbandensystems identisch ist. Diese seit langem ausgesprochene Vermutung findet hier ihre Bestätigung. Aus Tabelle 14 ist ersichtlich, daß $f_1(j+1) - f_1(j-1)$ dargestellt wird durch:

$$f_1(j+1) - f_1(j-1) = 5{,}7520\,(j+\tfrac{1}{2}) - 39{,}2\,.\,10^{-6}\,[(j+\tfrac{1}{2})^3 + (\tfrac{7}{8}j+\tfrac{1}{2})].$$

Für $f_1(j)$ folgt daraus:

$$f_1(j) = 1{,}4380\,.\,[j(j+1)] - 4{,}9\,.\,10^{-6}\,[j(j+1)]^2. \qquad (2)$$

Aus den Runge-Füchtbauerschen Messungen ergibt sich:

$$f_0(j) = 1{,}439\,[j(j+1)] - \cdots$$

Aus der Übereinstimmung können wir mit Sicherheit den Schluß ziehen:

Das Bandensystem der atmosphärischen Sauerstoffbanden hat mit dem System der Schumannbanden den unangeregten Term gemeinsam.

Die Anfangsterme ergeben sich nun zwanglos aus

$$R^k(j) - P^k(j) = F_1^k(j+1) - F_1^k(j-1). \quad k = A, B, \alpha, \alpha', \alpha''. \qquad (3)$$

Annahme berechnete Term $f_1(j)$ quantitativ mit dem Rotationsterm der Schumannbanden übereinstimmt, gewährleistet jedoch nachträglich die Berechtigung dieser Annahme.

Aus Tabelle 15 läßt sich unmittelbar ablesen:

$$\left.\begin{aligned}
F_1^A(j+1) - F_1^A(j-1) &= 5{,}5680\,(j+\tfrac{1}{2}) - 44{,}0\,.\,10^{-6}\,[(j+\tfrac{1}{2})^3 \\
&\quad + (\tfrac{7}{8}j + \tfrac{1}{2})], \\
F_1^B(j+1) - F_1^B(j-1) &= 5{,}4917\,(j+\tfrac{1}{2}) - 39{,}6\,.\,10^{-6}\,[(j+\tfrac{1}{2})^3 \\
&\quad + (\tfrac{7}{8}j + \tfrac{1}{2})], \\
F_1^\alpha(j+1) - F_1^\alpha(j-1) &= 5{,}4180\,(j+\tfrac{1}{2}) - 37{,}0\,.\,10^{-6}\,[(j+\tfrac{1}{2})^3 \\
&\quad + (\tfrac{7}{8}j + \tfrac{1}{2})], \\
F_1^{\alpha'}(j+1) - F_1^{\alpha'}(j-1) &= 5{,}345\ (j+\tfrac{1}{2}) - 34{,}4\,.\,10^{-6}\,[(j+\tfrac{1}{2})^3 \\
&\quad + (\tfrac{7}{8}j + \tfrac{1}{2})], \\
F_1^{\alpha''}(j+1) - F_1^{\alpha''}(j-1) &= 5{,}285\,(j+\tfrac{1}{2}) - \cdots
\end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Aus (4) ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned}
F_1^A(j) &= 1{,}3920\,[j(j+1)] - 5{,}5\,.\,10^{-6}\,[j(j+1)]^2, \\
F_1^B(j) &= 1{,}3729\,[j(j+1)] - 4{,}95\,.\,10^{-6}\,[j(j+1)]^2, \\
F_1^\alpha(j) &= 1{,}3545\,[j(j+1)] - 4{,}6\,.\,10^{-6}\,[j(j+1)]^2, \\
F_1^{\alpha'}(j) &= 1{,}336\ [j(j+1)] - 4{,}3\,.\,10^{-6}\,[j(j+1)]^2, \\
F_1^{\alpha''}(j) &= 1{,}321\ [j(j+1)] - \cdots
\end{aligned}\right\} \quad (5)$$

Bei der Berechnung der Terme sind die in den Tabellen mit einem * bezeichneten Werte ausgeschlossen worden. Es handelt sich dabei, abgesehen von einzelnen überlagerten Linien, um die Linien, die nahe bei der Kante liegen und um einzelne Linien der α'-Bande. Die α''-Bande konnte naturgemäß gar nicht zur Bestimmung des Endterms herangezogen werden, da nur ein einziger Zahlenwert zur Verfügung steht, der noch dazu offenkundig ungenau ist. Aus demselben Grunde besitzt die für den Anfangsterm berechnete Konstante nur qualitative Bedeutung. Sie dient nur als Beleg dafür, daß die der α''-Bande gegebene Deutung den Tatsachen entspricht. Bei großem Wert von j fallen die berechneten Werte systematisch zu groß aus. Dies wird vermutlich darin seine Ursache haben, daß sich bei diesen Werten noch ein Glied 6. Ordnung geltend macht, das aber aus den wenigen ungenauen Daten nicht bestimmt werden kann.

Nun können wir die Aufgabe lösen, die Terme der $\overline{R}$-Zweige und $\overline{P}$-Zweige zu bestimmen. Wir behaupten:

$$\left.\begin{aligned}
\overline{R}^k(j) &= v_{01}^k + F_1^k(j+1) - f_2(j+1), \\
\overline{P}^k(j) &= v_{02}^k + F_2^k(j) - f_1(j).
\end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Aus 6 folgt im Zusammenhang mit (1):

$$D_R^k(j) = \overline{R}^k(j) - R^k(j) = \text{const} + f_1(j) - f_2(j+1). \quad (7)$$

Tabelle 15a.

j	A-Bande $R^A(j) - P^A(j)$			B-Bande $R^B(j) - P^B(j)$		
	ber.	beob.	Δ	ber.	beob.	Δ
1	8,352	8,358	+ 0,006	8,238	8,241	+ 0,003
3	19,486	19,471	— 0,015	19,219	19,214	— 0,005
5	30,617	30,621	+ 0,004	30,197	30,206	+ 0,009
7	41,740	41,745	+ 0,005	41,171	41,164	— 0,007
9	52,855	52,834	— 0,021	52,137	52,136	— 0,001
11	63,958	63,948	— 0,010	63,094	63,089	— 0,005
13	75,053	75,072	+ 0,019	74,040	74,075	+ 0,035
15	86,140	—	—	84,972	84,967	— 0,005
17	97,204	—	—	95,892	—	—
19	108,250	—	—	106,794	106,798	+ 0,004
21	119,272	119,190*	— 0,082			
23	130,278	130,194*	— 0,084			
25	141,254	141,201*	— 0,053			
27	152,205	152,165*	— 0,040			

$$R^A(j) - P^A(j) = 5{,}5680\left(j+\tfrac{1}{2}\right) - 44{,}0 \cdot 10^{-6}\left[\left(j+\tfrac{1}{2}\right)^3 + \left(\tfrac{7}{8}j+\tfrac{1}{2}\right)\right],$$

$$R^B(j) - P^B(j) = 5{,}4917\left(j+\tfrac{1}{2}\right) - 39{,}6 \cdot 10^{-6}\left[\left(j+\tfrac{1}{2}\right)^3 + \left(\tfrac{7}{8}j+\tfrac{1}{2}\right)\right].$$

Tabelle 15b.

j	α-Bande $R^\alpha(j) - P^\alpha(j)$			α'-Bande $R^{\alpha'}(j) - P^{\alpha'}(j)$			α''-Bande $R^{\alpha''}(j) - P^{\alpha''}(j)$	
	ber.	beob.	Δ	ber.	beob.	Δ	ber.	beob.
1	8,127	8,120	— 0,007	8,017	8,022	+ 0,005	7,93	7,93
3	18,961	18,960	— 0,001	18,705	18,627	— 0,078	—	—
5	29,792	29,797	+ 0,005	29,391	29,339	— 0,052		
7	40,619	40,617	— 0,002	40,072	40,097	+ 0,025		
9	51,440	51,454	+ 0,014	50,747	50,841	+ 0,094		
11	62,251	62,251	0,000	61,414	61,371	— 0,043		
13	73,051	73,044	— 0,007	72,072	72,150	+ 0,078		
15	83,839	83,737*	— 0,102	—	—	—		

$$R^\alpha(j) - P^\alpha(j) = 5{,}4180\left(j+\tfrac{1}{2}\right) - 37{,}0 \cdot 10^{-6}\left[\left(j+\tfrac{1}{2}\right)^3 + \left(\tfrac{7}{8}j+\tfrac{1}{2}\right)\right],$$

$$R^{\alpha'}(j) - P^{\alpha'}(j) = 5{,}345\left(j+\tfrac{1}{2}\right) - 34{,}4 \cdot 10^{-6}\left[\left(j+\tfrac{1}{2}\right)^3 + \left(\tfrac{7}{8}j+\tfrac{1}{2}\right)\right],$$

$$R^{\alpha''}(j) - P^{\alpha''}(j) = 5{,}285\left(j+\tfrac{1}{2}\right) - \cdots$$

Das R-Dublett muß also unabhängig vom Anfangsterm sein, wenn unsere Behauptung richtig ist. Bei der Prüfung dieses Sachverhalts wollen wir uns auf die A-Bande und die B-Bande beschränken, da die übrigen weniger genau bestimmt sind. Fig. 5 enthält die graphische Darstellung der R-Dubletts. Es ist daraus keine Entscheidung zu treffen, ob die

erforderliche Gleichheit vorhanden ist. Eine Tatsache ist jedoch zu ersehen: wird das Dublett durch die gestrichelte Kurve wiedergegeben, so treten bei $j = 9, 11, 13, 15$ sowohl in der A-Bande als in der B-Bande systematische Abweichungen in gleichem Sinne auf. Diese Abweichungen können, wie es bisher geschehen ist, als „Störung" im Term gedeutet werden. Da nun diese „Störung" bei beiden Banden gleichmäßig auftritt, so muß sie die Ursache im gemeinsamen Term, also im Endterm haben. Da der R-Zweig sich vollständig regelmäßig verhält, muß die Störung im Dublett ihre Ursache in den $\overline{R}$-Zweigen haben. Es folgt also, daß sich notwendig R und $\overline{R}$ im Endterm unterscheiden. Ob aber der Anfangsterm tatsächlich gemeinsam ist in den $\overline{R}$- und R-Zweigen, läßt sich, wie gesagt, nicht mit Bestimmtheit feststellen. Nimmt man aber an Stelle von (6) eine andere Darstellung, z. B.:

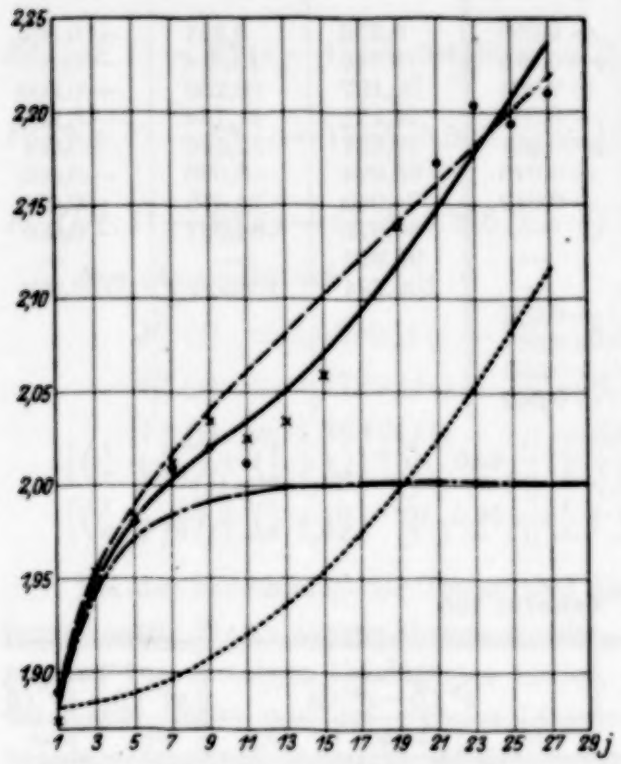


Fig. 5. ● A-Bande, × B-Bande.

$$\left.\begin{aligned} \overline{R}^k(j) &= \nu_0^k + F_2^k(j+1) - f_2(j), \\ \overline{P}^k(j) &= \nu_0^k + F_2^k(j-1) - f_2(j) \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

an, so lassen sich die Termdifferenzen nicht durch einen theoretisch verständlichen Termansatz darstellen. Dagegen liefert die Gleichung (6) für die Terme $f_2(j)$ und $F_2^k(j)$ Funktionen, die auch den scheinbaren Abweichungen, den Störungen im Dublett, Rechnung tragen und sie als eine Notwendigkeit erscheinen lassen.

Aus Gleichung (7) folgt nämlich:

$$\begin{aligned} f_2(j+2) - f_2(j) &= f_1(j+1) - f_1(j-1) \\ &\quad - [D_R(j+1) - D_R(j-1)] \\ &= 4b_1(j+\tfrac{1}{2}) - \cdots \quad - [D_R(j+1) - D_R(j-1)]. \end{aligned} \tag{9}$$

Es zeigt sich nun, daß sich $f_2(j+2) - f_2(j)$ wiedergeben läßt durch:

$$f_2(j+2) - f_2(j) = 4b_2(j+\tfrac{1}{2}) - 2b_2[\sqrt{(j+2)(j+3)} - \sqrt{j(j+1)} - 2]$$
$$= 5{,}75075(j+\tfrac{1}{2}) - 2{,}875375[\sqrt{(j+2)(j+3)} - \sqrt{j(j+1)} - 2], \quad (10)$$

wobei notwendig $b_2 < b_1$ sein muß, denn sonst müßten die Differenzen $D_R^{''}[j+1) - D_R(j-1)$ mit wachsendem j verschwinden, mit anderen Worten, das R-Dublett müßte schon bei verhältnismäßig kleinen Werten von j konstant werden, was nicht der Fall ist.

Nach (9) und (10) ist:

$$D_R(j+1) - D_R(j-1) = \Delta(j) = (4b_1 - 4b_2)(j+\tfrac{1}{2})$$
$$+ 2b_2[\sqrt{(j+2)(j+3)} - \sqrt{j(j+1)} - 2]. \quad (11)$$

$\Delta(j)$ setzt sich also aus zwei Anteilen zusammen. Der Wurzelausdruck, allein genommen, liefert, wenn man j als Abszisse und $\Delta(j)$ als Ordinate aufträgt, für $j > 1$ eine steil abfallende Kurve, die sich mit wachsendem j asymptotisch der j-Achse nähert. $D_R(j)$ wird also, wenn man den Wurzelausdruck allein in Betracht zieht, durch eine im Anfang stark konkav gekrümmte, rasch ansteigende Kurve dargestellt, die sich asymptotisch einer Parallelen zur j-Achse nähert (die strichpunktierte Kurve in Fig. 5). Der zweite Anteil ergibt für $D_R(j)$ als Ordinate und j als Abszisse den positiven Zweig einer nach oben geöffneten Parabel. Die Integrationskonstante ist aus $D_R^A(1)$ und $D_R^B(1)$ bestimmt und daraus ist das Mittel genommen. Beide Anteile addieren sich und stellen eine Kurve dar, die notwendig einen Wendepunkt enthalten muß (die ausgezogene Kurve in Fig. 5). Dadurch bekommt die Störung im Dublett einen ganz bestimmten Sinn; sie erscheint nicht mehr als Störung im Term, im Gegenteil muß eine derartige Störung notwendig vorhanden sein: der Wendepunkt mit seiner nächsten Umgebung stellt nämlich das Störungsgebiet dar. In diesem Falle haben wir es also nicht mit einer „Störung" im speziellen Sinne zu tun, denn sie klärt sich zwanglos auf und erweist sich dadurch gleichzeitig als ausgezeichnetes Kriterium für die Richtigkeit unserer Darstellung. Das soll natürlich nicht heißen, daß der Wurzelausdruck an sich notwendig ist, er läßt sich ebenso gut durch eine Entwicklung nach negativen Potenzen von j ersetzen.

Der Berechnung von $f_2(j)$ ist die Gleichung (11) zugrunde gelegt. b_2 ist so bestimmt, daß sich für $D_R(j)$ eine Kurve ergibt, die den empirischen Tatsachen entspricht (in Fig. 5 die ausgezogene Kurve). Das R-Dublett ist, wie es dem Ansatz 6 entspricht, in der A-Bande und

der B-Bande als gleich angenommen worden. Die Abweichungen der berechneten Werte $f_2(j)$ von den beobachteten sind gleich den Abweichungen der Dubletts von der theoretischen Kurve (Fig. 5). Der zahlenmäßige Ausdruck für $f_2(j)$ lautet:

$$f_2(j) = 1{,}437\,69\,.\,[\sqrt{j(j+1)} - 1]^2 - 4{,}9\,.\,10^{-6}\,.\,[\sqrt{j(j+1)} -]^4. \quad (12)$$

Die Termbestimmung der $\bar{R}$-Zweige kann als weitgehend gesichert betrachtet werden, wenn auch der Kurvenverlauf in Fig. 5 für große j nicht mehr als exakt gelten kann, da sich hier noch Glieder höherer Ordnung geltend machen müssen. Die Terme der $\bar{P}$-Zweige jedoch lassen sich nicht mit so großer Wahrscheinlichkeit festlegen. Versucht man aber eine andere Darstellung als die vorliegende, so ergeben sich immer Zahlenwerte, die nicht zu einem theoretisch möglichen Termansatz führen. Wir müssen uns darauf beschränken, eine Möglichkeit zu finden, die empirischen Tatsachen möglichst genau wiederzugeben, und dabei gleichzeitig Übereinstimmung mit der Theorie zu erzielen. Das ist der Fall, wenn man auch den zweiten Teil der Gleichung (6) als richtig betrachtet. Unter dieser Voraussetzung folgt aus (1) und (6):

$$\bar{P}^k(j) - P^k(j) = \text{const} + F_2^k(j) - F_1^k(j-1) = D_P^k(j). \quad (13)$$

Die P-Dubletts müssen also verschieden sein voneinander, was auch der Fall ist. Aus (13) folgt:

$$F_2^k(j+2) - F_2^k(j) = F_1^k(j+1) - F_1^k(j-1) - [D_P^k(j) - D_P^k(j+2)]. \quad (14)$$

$$F_2^A(j+2) - F_2^A(j) = 5{,}5680\,(j+\tfrac{1}{2}) - [D_P^A(j) - D_P^A(j+2)] - 44{,}0\,.\,10^{-6}[(j+\tfrac{1}{2})^3 + (\tfrac{7}{8}j + \tfrac{1}{2})]. \quad (15)$$

Die Termbestimmung von $F_2^A(j)$ wird also auf die Aufgabe zurückgeführt, die Funktion $D_P^A(j)$ zu berechnen. Es ergibt sich als mögliche Darstellung:

$$D_P^A(j) - D_P^A(j+2) = 0{,}001\,(j+\tfrac{1}{2}) + 2{,}7835\,[\sqrt{(j+2)(j+3)} - \tfrac{1}{4} - \sqrt{j(j+1)} - \tfrac{1}{4} - 2] - 0{,}3\,.\,10^{-6}\,.\,[(j+\tfrac{1}{2})^3 + (\tfrac{7}{8}j + \tfrac{1}{2})] + \cdots \quad (16)$$

Für $D_P^A(j)$ erhält man daraus die in Fig. 6 gezeichnete Kurve, durch die die empirischen Daten mit guter Näherung wiedergegeben werden.

Aus (15) und (16) folgt:

$$F_2^A(j+2) - F_2^A(j) = 5{,}567\,(j+\tfrac{1}{2}) - 2{,}7835\,[\sqrt{(j+2)(j+3)} - \tfrac{1}{4} - \sqrt{j(j+1)} - \tfrac{1}{4} - 2] - 43{,}7\,.\,10^{-6}\,[(j+\tfrac{1}{2})^3 + (\tfrac{7}{8}j + \tfrac{1}{2})] + \cdots \quad (17)$$

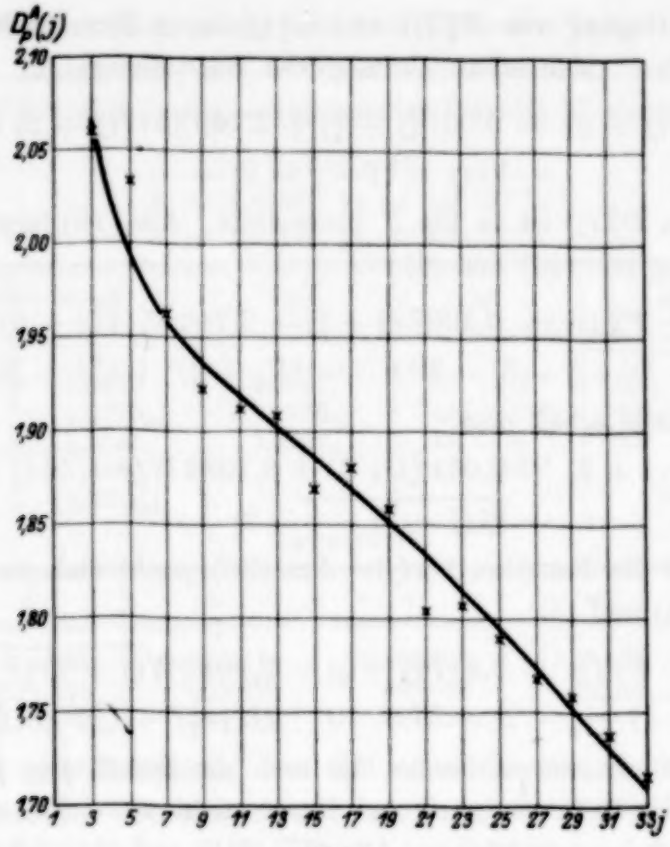


Fig. 6.

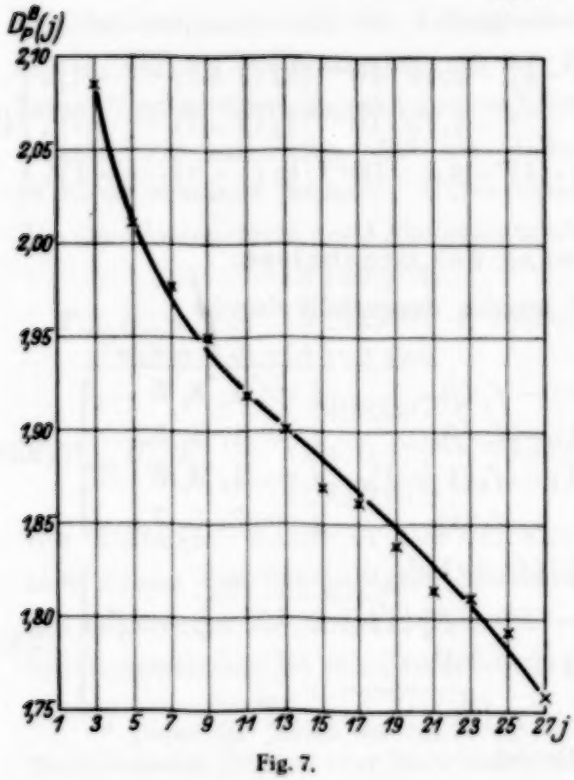


Fig. 7.

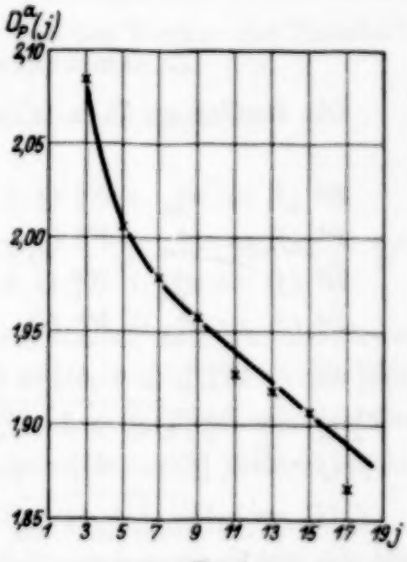


Fig. 8.

Zur Festlegung von $F_2^B(j)$ und $F_2^a(j)$ kann dieselbe Methode verwendet werden. Man erhält als mögliche Darstellung:

$$D_P^B(j) - D_P^B(j+2) = 0{,}001\,(j+\tfrac{1}{2}) + 2{,}745\,35\,[\sqrt{(j+2)\,(j+3)} - \tfrac{1}{4} - \sqrt{j\,(j+1)} - \tfrac{1}{4} - 2] - \cdots \quad (18)$$

Die Funktion $D_P^B(j)$ ist in Fig. 7 dargestellt. Aus (18) folgt schließlich in Verbindung mit (14) und (4):

$$F_2^B(j+2) - F_2^B(j) = 5{,}4907\,(j+\tfrac{1}{2}) - 2{,}745\,35\,[\sqrt{(j+2)(j+3)} - \tfrac{1}{4} - \sqrt{j\,(j+1)} - \tfrac{1}{4} - 2] - 39{,}6\,.\,10^{-6}\,[(j+\tfrac{1}{2})^3 + (\tfrac{7}{8}j + \tfrac{1}{2})] + \cdots \quad (19)$$

Für die α-Bande erhält man:

$$D_P^a(j) - D_P^a(j+2) = 0{,}001\,(j+\tfrac{1}{2}) + 2{,}7085\,[\sqrt{(j+2)(j+3)} - \tfrac{1}{4} - \sqrt{j\,(j+1)} - \tfrac{1}{4} - 2] - \cdots \quad (20)$$

Fig. 8 enthält die Funktion $D_P^a(j)$. Aus (20) ergibt sich im Zusammenhang mit (14) und (4):

$$F_2^a(j+2) - F_2^a(j) = 5{,}417\,(j+\tfrac{1}{2}) - 2{,}7085\,[\sqrt{(j+2)(j+3)} - \tfrac{1}{4} - \sqrt{j\,(j+1)} - \tfrac{1}{4} - 2] - 37{,}0\,.\,10^{-6}\,[(j+\tfrac{1}{2})^3 + (\tfrac{7}{8}j + \tfrac{1}{2})] + \cdots \quad (21)$$

Bei der α'-Bande und α''-Bande läßt sich die Berechnung nicht durchführen, da die Meßgenauigkeit bei ihnen nicht ausreicht, um derartige Feinheiten erkennen zu können. Aus (17), (19) und (21) folgt schließlich für die Terme selbst:

$$\left.\begin{aligned} F_2^A(j) &= 1{,}3917\,.\,[\sqrt{j\,(j+1)} - \tfrac{1}{4}) - 1]^2 - 5{,}46\,.\,10^{-6}\,[\sqrt{j\,(j+1)} - \tfrac{1}{4} - 1]^4, \\ F_2^B(j) &= 1{,}3726\,.\,[\sqrt{j\,(j+1)} - \tfrac{1}{4}) - 1]^2 - 4{,}95\,.\,10^{-6}\,[\sqrt{j\,(j+1)} - \tfrac{1}{4} - 1]^4, \\ F_2^a(j) &= 1{,}3542\,.\,[\sqrt{j\,(j+1)} - \tfrac{1}{4}) - 1]^2 - 4{,}6\ \,.\,10^{-6}\,[\sqrt{j\,(j+1)} - \tfrac{1}{4} - 1]^4. \end{aligned}\right\} \quad (22)$$

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Die Banden A, B, α, α', α'' werden dargestellt durch:

$$\left.\begin{aligned} R^k(j) &= \nu_{00}^k + F_1^k(j+1) - f_1(j), && j = 1, 3, 5 \ldots \\ P^k(j) &= \nu_{00}^k + F_1^k(j-1) - f_1(j), && j = 1, 3, 5 \ldots \\ \overline{R}^k(j) &= \nu_{01}^k + F_1^k(j+1) - f_2(j+1), && j = 1, 3, 5 \ldots \\ \overline{P}^k(j) &= \nu_{02}^k + F_2^k(j) \quad\ - f_1(j). && j = 3, 5, 7 \ldots \end{aligned}\right\} \quad (23)$$

$$\left.\begin{aligned} F_1^k(j) &= B_1^k\,[j\,(j+1)] - \beta_1^k\,[j\,(j+1)]^2, \\ F_2^k(j) &= B_2^k\,[\sqrt{j\,(j+1} - \tfrac{1}{4} - 1]^2 - \beta_2^k\,[\sqrt{j\,(j+1)} - \tfrac{1}{4} - 1]^4, \\ f_1(j) &= b_1\,[j\,(j+1)] - \gamma_1\,[j\,(j+1)]^2, \\ f_2(j) &= b_2\,[\sqrt{j\,(j+1)} - 1]^2 - \gamma_2\,[\sqrt{j\,(j+1)} - 1]^4 \end{aligned}\right\} \quad (24)$$

mit den Zahlenwerten der Tabelle 16.

Aus (23) und (24) lassen sich mit Hilfe von Tabelle 16 und der empirischen Zahlenwerte der Wellenzahlen (Tabelle 13) die Nullinien bestimmen. Sie sind in der nachfolgenden Tabelle 17 angegeben:

Tabelle 16.

$b_1 = 1{,}4380$; $\gamma_1 = 4{,}9 \cdot 10^{-6}$,
$b_1 = 1{,}4376_9$; $\gamma_2 = 4{,}9 \cdot 10^{-6}$.

k	B_1^K	B_2^K	β_1^K	β_2^K
A	1,3920	$1{,}3917_5$	$5{,}5 \cdot 10^{-6}$	$5{,}4_6 \cdot 10^{-6}$
B	$1{,}3729_{25}$	$1{,}3726_{75}$	$4{,}9_5 \cdot 10^{-6}$	$4{,}9_5 \cdot 10^{-6}$
α	1,3545	$1{,}3542_5$	$4{,}6 \cdot 10^{-6}$	$4{,}6 \cdot 10^{-6}$
α'	$1{,}336_{25}$	—	$4{,}3 \cdot 10^{-6}$	—
α''	$(1{,}321_{25})$	—	—	—

Tabelle 17.

	A	B	α	α'	α''
ν_{00}	13 120,934	14 525,674	15 902,502	17 251,23	(18 571,13)
ν_{01}	122,975	527,698	904,523	253,26	(573,24)
ν_{02}	123,153	527,900	904,720	—	—

Dabei sind die Banden α' und α'' auf internationale Einheiten umgerechnet worden. Die Korrektur beträgt rund 0,7 Einheiten der Wellenzahl nach H. Kayser: „Handbuch der Spektroskopie", Bd. 6. Die Oszillationsquantenzahl des Anfangszustandes bezeichnen wir nun wieder mit n', die des Endzustandes mit n. Da nun oberhalb $\lambda = 7596$ Å.-E. keine Banden des atmosphärischen Sauerstoffs mehr feststellbar sind, so müssen wir annehmen, daß die A-Bande durch den Übergang $0 \to 0$ ($n' \to n$) zustande kommt. Unter dieser Voraussetzung erhält man für den Oszillationsterm des Anfangszustandes aus den Werten der Tabelle 17:

$$T_{\text{osc.}}(l'_a,\ n') = \begin{matrix} 13\,120{,}934 \\ 13\,122{,}957 \\ 13\,123{,}155 \end{matrix} + 1418{,}696\, n' - 13{,}956\, n'^2,$$

$$T_{\text{osc.}}(l'_a,\ n') = \begin{matrix} 12\,408{,}097 \\ 12\,410{,}120 \\ 12\,410{,}318 \end{matrix} + 1432{,}652\,(n' + \tfrac{1}{2}) - 13{,}956\,(n' + \tfrac{1}{2})^2.$$

Die Differenz 2,023 in der Elektronenfrequenz ist als Elektronenaufspaltung des unangeregten Zustandes, die von — 2,221 — als solche des angeregten Zustandes zu deuten*. Da nun der Endterm der Oszillation gemeinsam ist mit den Schumannbanden, so ist auch er bekannt.

* Dabei ist jedoch zu beachten, daß ihr Zahlenwert von der Form des Rotationsterms (Wurzel oder Entwicklung nach negativen Potenzen von j) abhängt.

Die Zahlenwerte entnehmen wir der Tabelle 12 des vorigen Kapitels und erhalten zur endgültigen Darstellung des Nullinienschemas der atmosphärischen Sauerstoffbanden die Formel:

$$\left.\begin{aligned} \nu_0(l'_a, l_b, n', n) = {} & 13\,120{,}934 \\ & 13\,122{,}957 + 1418{,}696\,n' - 13{,}956\,n'^2 \\ & 13\,123{,}155 \\ & \qquad - (1565{,}37\,n - 11{,}37\,n^2), \\ & 13\,193{,}627 \\ = {} & 13\,195{,}650 + 1432{,}652(n' + \tfrac{1}{2}) - 13{,}956\,(n' + \tfrac{1}{2})^2 \\ & 13\,195{,}848 \\ & \qquad - [1576{,}74\,(n + \tfrac{1}{2}) - 11{,}37\,(n + \tfrac{1}{2})^2]. \end{aligned}\right\} \quad (25)$$

Wir sind also imstande, im voraus mit guter Näherung die Lage aller möglichen Teilbanden zu berechnen. Diese Möglichkeit wird sich als sehr wichtig erweisen bei der Festlegung der im nächsten Paragraphen zu besprechenden A'-Bande.

§ 5. Die A'-Bande. Die A'-Bande zeichnet sich vor den bisher erörterten Banden nicht nur durch Lage und Intensität aus, sondern sie besitzt noch ein anderes Merkmal, das auf einen charakteristischen Unterschied gegenüber diesen hindeutet. Die Dubletts zeigen nämlich einen ganz anderen Gang als die Dubletts der übrigen fünf Banden. Dieser Unterschied wird ein wichtiges Moment bei der Termdarstellung der A'-Bande bilden müssen, denn es ist mir nicht gelungen, Kombinationsbeziehungen zwischen der A'-Bande und den Banden A, B, α, α', α'' aufzustellen, noch ist es gelungen, unter den bisher vorliegenden Messungen eine Bande zu entdecken, mit der sich eventuell eine Beziehung herstellen ließe. Die erstere Tatsache ist ohne weiteres verständlich, denn es läßt sich eine bestimmte Aussage über die A'-Bande machen. Sie kann nicht etwa einem Übergang zu einem höheren Wert von n entsprechen als $n = 0$. Sie muß, vorausgesetzt natürlich, daß sie überhaupt zum gleichen Bandensystem gehört, ebenso wie die A-Bande durch den Übergang $0 \to 0$ ($n' \to n$) erzeugt werden. Das folgt zweifellos aus Gleichung (25), § 4. Denn, da offenbar die Nullinie der A'-Bande sehr nahe mit der der A-Bande zusammenfallen muß, so erhalten wir nach (25) für alle Wertepaare n'; n, die einer A'-Bande entsprechen, sehr angenähert die Beziehung:

$$1565{,}37\,n - 11{,}37\,n^2 = 1418{,}696\,n' - 13{,}956\,n'^2. \quad (1)$$

Gleichung (1) ist erfüllt für $n' = 0$, $n = 0$. Gibt es noch ein zweites ganzzahliges Wertepaar, das dieser Gleichung genügt? Durch Einsetzen

läßt sich feststellen, daß dies für $n = 1, 2, 3, 4, 5$ nicht der Fall ist, und höhere Werte kommen für n kaum in Frage, da schon der Wert $n = 1$ aus thermodynamischen Gründen unwahrscheinlich ist.

Wir sind also gezwungen, die A'-Bande ebenfalls dem Übergang $0 \to 0$ ($n' \to n$) zuzuordnen. Diese Aussage läßt sich mit Bestimmtheit machen. Im übrigen müssen wir uns darauf beschränken, unter den möglichen Darstellungen diejenige herauszufinden, die aus empirischen und theoretischen Gründen die wahrscheinlichste ist, denn eine Kombinationsbande liegt, wie gesagt, nach meinen Untersuchungen nicht vor. Dieser Umstand ist auch verständlich durch die Tatsache, daß die Intensität von A nach B abnimmt, so daß eine „B'-Bande" notwendig noch schwächer sein muß als die ohnehin schon sehr schwache A'-Bande. Wir wollen nun im folgenden die Termdarstellung durchführen und den Nachweis erbringen, daß sie den empirischen Forderungen genügt, ohne schon an dieser Stelle auf die Gründe einzugehen, die gerade diese Darstellung gegenüber allen anderen als bevorzugt erscheinen lassen. Wir machen den Ansatz:

$$\left.\begin{aligned} R^{A'}(j) &= \nu'_{00} + F'_1(j+1) - f'_1(j), \\ P^{A'}(j) &= \nu'_{00} + F'_1(j-1) - f'_1(j), \\ \bar{R}^{A'}(j) &= \nu'_{01} + F'_1(j+1) - f'_2(j+1), \\ \bar{P}^{A'}(j) &= \nu'_{02} + F'_2(j) \quad\quad - f'_1(j), \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

der in voller Analogie zu (23), § 4 ist.

Daraus folgt:

$$R^{A'}(j-1) - P^{A'}(j+1) = f'_1(j+1) - f'_1(j-1), \tag{3a}$$

$$R^{A'}(j) - P^{A'}(j) = F'_1(j+1) - F'_1(j-1), \tag{3b}$$

$$\bar{R}^{A'}(j) - R^{A'}(j) = \text{const} + f'_1(j) - f'_2(j+1) = D_R^{A'}(j), \tag{3c}$$

$$\bar{P}^{A'}(j) - P^{A'}(j) = \text{const} + F'_2(j) - F'_1(j-1) = D_P^{A'}(j). \tag{3d}$$

Aus Tabelle 18 bzw. 19 ist ersichtlich, daß die beobachteten Differenzen (3a) bzw. (3b) wiedergegeben werden durch:

$$\begin{aligned} f'_1(j+1) - f'_1(j-1) = {} & 4\,b'_1 j - b'_1\left[\sqrt{(j+1)(j+2)}\right. \\ & \left. - \sqrt{j(j-1)} - 2\right] - \gamma'_1\left[\left(\sqrt{(j+1)(j+2)} - \tfrac{1}{2}\right)^4\right. \\ & \left. - \left(\sqrt{j(j-1)} - \tfrac{1}{2}\right)^4\right], \end{aligned} \tag{4a}$$

$$\begin{aligned} F'_1(j+1) - F'_1(j-1) = {} & 4\,B'_1 j - B_1\left[\sqrt{(j+1)(j+2)}\right. \\ & \left. - \sqrt{j(j-1)} - 2\right] - \beta'_1\left[\left(\sqrt{(j+1)(j+2)} - \tfrac{1}{2}\right)^4\right. \\ & \left. - \left(\sqrt{j(j-1)} - \tfrac{1}{2}\right)^4\right]. \end{aligned} \tag{4b}$$

Daraus ergeben sich die Terme:

$$f_1'(j) = b_1'\left[\sqrt{j(j+1)} - \tfrac{1}{2}\right]^2 - \gamma_1'\left[\sqrt{j(j+1)} - \tfrac{1}{2}\right]^4, \tag{5a}$$

$$F_1'(j) = B_1'\left[\sqrt{j(j+1)} - \tfrac{1}{2}\right]^2 - \beta_1'\left[\sqrt{j(j+1)} - \tfrac{1}{2}\right]. \tag{5b}$$

$$b_1' = 1{,}4242_5; \qquad B_1' = 1{,}3805;$$
$$\gamma_1' = 4{,}8_5 \cdot 10^{-6}; \qquad \beta_1' = 5{,}0 \cdot 10^{-6}.$$

Tabelle 18. $R^{A'}(j-1) - P^{A'}(j+1)$.

j	beobachtet	berechnet	Δ
3	—	17,056	—
5	28,466	28,466	0,000
7	39,859	39,859	0,000
9	51,170	51,239	− 0,069
11	62,639	62,613	+ 0,026
13	—	73,971	—
15	—	85,320	—
17	—	96,654	—
19	107,947	107,971	− 0,024

Tabelle 19. $R^{A'}(j) - P^{A'}(j)$.

j	beobachtet	berechnet	Δ
4	22,069	22,067	+ 0,002
6	33,114	33,114	0,000
8	44,079	44,149	− 0,070
10	55,214	55,177	+ 0,037
12	—	66,192	—
14	—	77,198	—
16	—	88,188	—
18	99,124	99,162	− 0,038

Ferner ergibt sich aus (3c) und (3d):

$$f_2'(j+2) - f_2'(j) = f_1'(j+1) - f_1'(j-1) - [D_R^{A'}(j+1) - D_R^{A'}(j-1)], \tag{6a}$$

$$F_2'(j+2) - F_2'(j) = F_1'(j+1) - F_1'(j-1) - [D_P^{A'}(j) - D_P^{A'}(j+2)]. \tag{6b}$$

Zur Berechnung von (6a) und (6b) verwenden wir, um uns von zufälligen Abweichungen möglichst unabhängig zu machen, die berechneten Werte

$f_1'(j+1) - f_1'(j-1)$ bzw. $F_1'(j+1) - F_1'(j-1)$ der Tab. 18 bzw. 19. Dann erhalten wir:

$$f_2'(j+2) - f_2'(j) = 4b_2'(j) - 3b_2'\sqrt{(j+2)(j+3)} - \sqrt{j(j+1)} - 2] - \gamma_2'[(\sqrt{(j+2)(j+3)} - \tfrac{3}{2})^4 - (\sqrt{j(j+1)} - \tfrac{3}{2})^4]$$

$$b_2' = 1{,}42385; \quad \gamma_2' = 4{,}85 \cdot 10^{-6}. \tag{7a}$$

$$F_2'(j+2) - F_2'(j) = 4B_2'(j) - 3B_2'[\sqrt{(j+2)(j+3)} - \tfrac{1}{4} - \sqrt{j(j+1)} - \tfrac{1}{4} - 2] - \beta_2'[(\sqrt{(j+2)(j+3)} - \tfrac{1}{4} - \tfrac{3}{2})^4 - (\sqrt{j(j+1)} - \tfrac{1}{4} - \tfrac{3}{2})^4]$$

$$B_2' = 1{,}3803; \quad \beta_2' = 5{,}0 \cdot 10^{-6}. \tag{7b}$$

Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung läßt sich am besten zeigen, wenn wir zunächst aus (7a) und (7b) die Terme selbst bestimmen und daraus mit Hilfe von (3c) und (3d) unter Benutzung von (5a) und (5b) die theoretischen Dublettkurven berechnen. Es ergibt sich durch Integration bei beliebigen Integrationskonstanten:

$$f_2'(j) = b_2'[\sqrt{j(j+1)} - \tfrac{3}{2}]^2 - \gamma_2'[\sqrt{j(j+1)} - \tfrac{3}{2}]^4, \tag{8a}$$

$$F_2'(j) = B_2'[\sqrt{j(j+1)} - \tfrac{1}{4} - \tfrac{3}{2}]^2 - \beta_2'[\sqrt{j(j+1)} - \tfrac{1}{4} - \tfrac{3}{2}]^4; \tag{8b}$$

$$b_2' = 1{,}42385; \qquad B_2' = 1{,}3803;$$

$$\gamma_2' = 4{,}85 \cdot 10^{-6}; \quad \beta_2' = 5{,}0 \cdot 10^{-6}.$$

Daraus ergibt sich:

$$D_R^{A'}(j) = \text{const} + b_2'[\sqrt{j(j+1)} - \tfrac{1}{2}]^2 - b_2'[\sqrt{(j+1)(j+2)} - \tfrac{3}{2}]^2 + \cdots, \tag{9a}$$

$$D_P^{A'}(j) = \text{const} + B_2'[\sqrt{j(j+1)} - \tfrac{1}{4} - \tfrac{3}{2}]^2 - B_1'[\sqrt{j(j-1)} - \tfrac{1}{2}]^2 + \cdots \tag{9b}$$

Die berechneten Kurven $D_R^{A'}(j)$ und $D_P^{A'}(j)$ sind in Fig. 9 und 10 gezeichnet. Die Konstanten sind so gewählt, daß die Summe der Fehlerquadrate ein Minimum wird. Da die Übereinstimmung mit den empirischen Kurven innerhalb der Meßgenauigkeit als ausreichend bezeichnet werden darf, ist hiermit der Nachweis erbracht, daß die gegebene Termdarstellung den empirischen Tatsachen entspricht. Bevor wir an eine nähere Begründung herangehen, geben wir noch die Nullinien an, die sich aus Gleichung (2) mit Hilfe der beobachteten Schwingungszahlen (Tabelle 13) und der berechneten Terme [Gleichungen (5) und (8)] ergeben:

$$\nu_{00}' = 13\,118{,}860, \quad \nu_{01}' = 13\,120{,}838, \quad \nu_{02}' = 13\,120{,}964.$$

Die Differenz $\nu'_{01} - \nu'_{00} = 1{,}978$ in der Elektronenfrequenz ist als Elektronenaufspaltung des unangeregten Zustandes zu deuten, die Differenz $\nu'_{02} - \nu'_{00} = 2{,}104$ als solche des angeregten Zustandes.

Der Nachweis, daß unsere Darstellung die empirischen Tatsachen wiedergibt, bietet nur ein notwendiges aber nicht hinreichendes Kriterium für die Richtigkeit der Termisolierung. Da keine Kombinationsbeziehungen bestehen, sind wir gezwungen, dieses hinreichende Kriterium soweit wie möglich durch andere Belege zu ersetzen. Der allgemeinst-

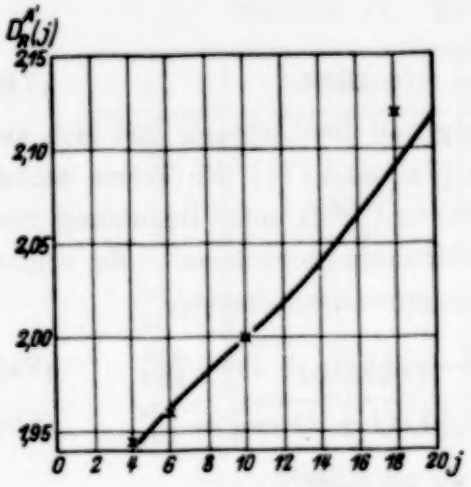


Fig. 9.

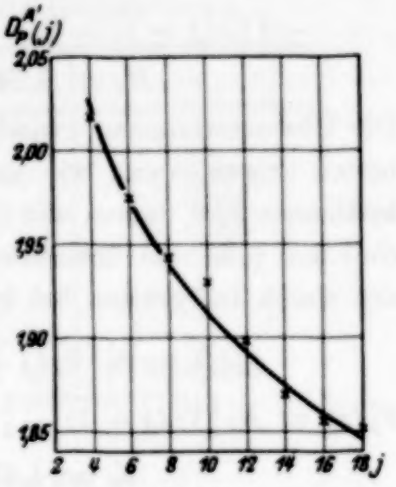


Fig. 10.

mögliche Termansatz kann uns nicht zum Ziele führen, wir müssen notwendigerweise einige einschränkende Voraussetzungen machen. Diese sind:

1. Der Rotationsterm wird in erster Näherung wiedergegeben durch:

$$T_{\text{rot}}(j) = B[j(j+1)]$$

bzw. $$t_{\text{rot}}(j) = b[j(j+1)],$$

j ganzzahlig oder halbzahlig *.

2. Die Termkonstanten B bzw. b haben in den Anfangstermen bzw. Endtermen der vier Zweige nahezu den gleichen Wert.

3. Die A'-Bande gehört zum gleichen Bandensystem wie die Banden A, B, α, α', α''.

Ferner setzen wir als gesichert voraus, daß die A'-Bande durch den gleichen Übergang $0 \rightarrow 0$ erzeugt wird wie die A-Bande. Dann müssen die Termkonstanten B bzw. b in den beiden Banden A und A' annähernd gleich sein, gleichgültig, wie der genaue Ausdruck des Rotationsterms lautet, denn die Konstanten sind wesentlich bedingt durch die Hauptquantenzahl der Elektronenkonfiguration und die des Schwingungs-

* j hat dabei die Bedeutung einer effektiven Quantenzahl.

zustandes, und die sind ja gemeinsam. In unserer Darstellung ist diese Bedingung erfüllt, denn wir haben die Werte erhalten:

$$B_1^A = 1{,}3920; \quad B_2^A = 1{,}3917; \quad b_1 = 1{,}4380; \quad b_2 = 1{,}4376;$$
$$B_1^{A'} = 1{,}3805; \quad B_2^{A'} = 1{,}3803; \quad b'_1 = 1{,}4242; \quad b'_2 = 1{,}4238.$$

Die Übereinstimmung stellt in bezug auf eine näherungsweise Darstellung ein hinreichendes Kriterium für die Richtigkeit der Termisolierung dar, wenn sich zeigen läßt, daß es keine andere vernünftige Möglichkeit gibt, die ähnliche Resultate liefert*. Es gilt also, alle Möglichkeiten systematisch durchzugehen. Hierbei können wir uns auf ein Paar von Zweigen beschränken [$R(j)$ und $P(j)$ oder $\overline{R}(j)$ und $\overline{P}(j)$], denn es handelt sich ja nur um Näherungen, und näherungsweise kann die Differenz $D_R^{A'}(j)$ bzw. $D_P^{A'}(j)$ als konstant gelten.

Wir sind nun imstande, unter allen überhaupt vorhandenen Möglichkeiten eine bestimmte Anzahl als allein zulässig auszusondern. Aus der charakteristischen Lage der A'-Bande in bezug auf die A-Bande folgt nämlich, daß in beiden Banden die Änderung von j gleich, nämlich gleich ± 1, sein muß. Daraus ergibt sich unter den gemachten Voraussetzungen der Termansatz:

$$\left.\begin{aligned} R(j) &= \nu_0 + B[(j+1)(j+2)] - b[j(j+1)], \\ P(j) &= \nu_0 + B[j(j-1)] - b[j(j+1)], \end{aligned}\right\} \qquad (10)$$

worin j, da ja der Sprung $+1$ bzw. -1 sein muß, entweder nur ganzzahlig oder nur halbzahlig ist.

Bildet man in 10 bei beliebiger Zuordnung der Laufzahl j die Differenz $R(j) - P(j)$, so erhält man:

$$R(j) - P(j) = 4B(j + \tfrac{1}{2}).$$

Als konstante zweite Differenz erhält man also, gleichgültig wie man den Absolutwert der Laufzahl wählt, bei fortlaufender Numerierung: $4B$; dagegen $8B$, wenn jede zweite Linie ausfällt ($j = 0, 2, 4, 6 \ldots$). In der folgenden Tabelle sind die zweiten Differenzen in ihrer Abhängig-

Zweite Differenz	Zweite Differenz	Zweite Differenz
9,68	10,75	12,21
10,06	**11,04**	12,57
10,41	**11,39**	12,93
	11,88	

* Unsere Deutung der A'-Bande weicht wesentlich von der nach Dieke und Babcock ab. Diese Autoren verlangen nicht die Übereinstimmung von B^A und $B^{A'}$, sowie von b^A und $b^{A'}$.

keit von der Zuordnung der Laufzahl j zu den Linien für die Numerierung $j = 0, 2, 4 \ldots$ angegeben. Bei Verwendung fortlaufender Numerierung sind die Werte zu halbieren.

Unter den möglichen Zahlenwerten ist der Wert 11,04 derjenige, der dem Werte $8B^A = 11{,}136$ am nächsten kommt. Gleichzeitig erhält man in diesem Falle für $8b$ 11,39, ein Wert, der ebenfalls dem Werte $8b$ gleich 11,504 am besten entspricht. In jedem anderen Falle wird die Übereinstimmung so schlecht, daß sie als nicht mehr vorhanden angesehen werden muß, so daß wir die Zuordnung, die die Werte 11,04 bzw. 11,39 liefert, als die allein zulässige betrachten müssen. Das ist aber diejenige, die wir unserer Darstellung von vornherein zugrunde gelegt haben. Damit ist unter den Voraussetzungen, die wir gemacht haben, nachgewiesen, daß die durchgeführte Termisolierung näherungsweise richtig ist. Ob sie in allen Einzelheiten den Tatsachen entspricht, läßt sich nicht beweisen, als einziger Grund läßt sich angeben, daß sie den empirischen Forderungen durchaus genügt, namentlich werden die Dubletts gut wiedergegeben. Vielleicht könnte man noch hinzufügen, daß die A'-Bande in unserer Darstellung ein vollständiges Analogon der A-Bande darstellt, mit dem einzigen Unterschied, daß j in der A-Bande ganzzahlig, in der A'-Bande halbzahlig ist.

In zusammenfassender Darstellung ist das Ergebnis des letzten Paragraphen: Die A'-Bande läßt sich wiedergeben durch:

$$\left.\begin{aligned}
R^{A'}(j) &= \nu'_{00} + F'_1(j+1) - f'_1(j)/j = 4, 6, 8 \ldots, \\
P^{A'}(j) &= \nu'_{00} + F'_1(j-1) - f'_1(j)/j = 4, 6, 8 \ldots, \\
\bar{R}^{A'}(j) &= \nu'_{01} + F'_1(j+1) - f'_2(j+1)/j = 2, 4, 6 \ldots, \\
\bar{P}^{A'}(j) &= \nu'_{02} + F'_2(j) - f'_1(j)/j = 2, 4, 6 \ldots,
\end{aligned}\right\} \quad (11)$$

$$\left.\begin{aligned}
F'_1(j) &= B'_1\left[\sqrt{j(j+1)} - \tfrac{1}{2}\right]^2 - \beta'_1\left[\sqrt{j(j+1)} - \tfrac{1}{2}\right]^4, \\
f'_1(j) &= b'_1\left[\sqrt{j(j+1)} - \tfrac{1}{2}\right]^2 - \gamma'_1\left[\sqrt{j(j+1)} - \tfrac{1}{2}\right]^4, \\
F'_2(j) &= B'_2\left[\sqrt{j(j+1) - \tfrac{1}{4}} - \tfrac{3}{2}\right]^2 - \beta'_2\left[\sqrt{j(j+1) - \tfrac{1}{4}} - \tfrac{3}{2}\right]^4, \\
f'_2(j) &= b'_2\left[\sqrt{j(j+1)} - \tfrac{3}{2}\right]^2 - \gamma'_2\left[\sqrt{j(j+1)} - \tfrac{3}{2}\right]^4
\end{aligned}\right\} \quad (12)$$

mit den Zahlenwerten:

$$\begin{aligned}
B'_1 &= 1{,}3805, & b'_1 &= 1{,}4242_5, \\
B'_2 &= 1{,}3803, & b'_2 &= 1{,}4238_5, \\
\beta'_1 &= 5{,}0 \cdot 10^{-6}, & \gamma'_1 &= 4{,}8_5 \cdot 10^{-6}, \\
\beta'_2 &= 5{,}0 \cdot 10^{-6}, & \gamma'_2 &= 4{,}8_5 \cdot 10^{-6};
\end{aligned}$$

$$\nu'_{00} = 13\,118{,}860, \qquad \nu'_{01} = 13\,120{,}838, \qquad \nu'_{02} = 13\,120{,}964.$$

§ 6. Schlußbemerkungen. Die Oszillations- und Rotationsterme des Systems der Schumannbanden sind festgelegt worden durch die zusammenfassende Formel (2), Kapitel 1, § 3. Die Bestimmung der Rotationsterme der atmosphärischen Sauerstoffbanden ist bei den R- und P-Zweigen der A-, B-, α-, α'- und α''-Bande ebenfalls gesichert. Für die $\overline{R}$- und $\overline{P}$-Zweige ist die gegebene Darstellung in hohem Grade wahrscheinlich gemacht, und die Oszillationsterme sind ebenfalls sicher festgelegt. Zusammengefaßt sind die Ergebnisse in den Gleichungen (23), (24) und (25) mit der dazugehörigen Tabelle 16.

Für die A'-Bande ist unter bestimmten Voraussetzungen die Richtigkeit der durchgeführten Termisolierung in bezug auf eine näherungsweise Darstellung bewiesen. Gesichert erscheint die Halbzahligkeit von $(j - \varepsilon)$, was für die modellmäßige Deutung wichtig ist. [Zusammenfassung der Ergebnisse in Gleichungen (11) und (12) mit den dazugehörigen Zahlenwerten § 5.]

In bezug auf die Genauigkeit der Termkonstanten ist schließlich noch folgendes zu bemerken:

Die Konstanten der Rotationsterme sind bei den Schumannbanden bis auf zwei Dezimalen genau bestimmt. Bei den Werten, die aus den Rungeschen Messungen bestimmt sind, ist die dritte Dezimale noch annähernd richtig. Bei den Oszillationstermen ist die Genauigkeit wesentlich geringer. Im Anfangsterm ist die erste Dezimale noch annähernd richtig, im Endterm sind die Werte bis auf eine Dezimale genau.

Bei den atmosphärischen Sauerstoffbanden ist im allgemeinen die dritte Dezimale noch genau. Nur bei der A'- und α'-Bande ist sie nur noch näherungsweise richtig. Die für die a''-Bande angegebenen Werte haben natürlich nur qualitative Bedeutung. In den Oszillationstermen ist die zweite Dezimale der Konstanten im Anfangsterm gesichert, im Endterm nur die erste Dezimale.

Da b^0 bis auf drei Dezimalen genau bestimmt ist, können wir mit ziemlicher Genauigkeit das Trägheitsmoment des Sauerstoffs im unangeregten, schwingungslosen Zustand berechnen. Es ist nämlich:

$$b^0 = \frac{h}{8\pi^2 J_0}.$$

Daraus folgt bei Benutzung von $h = 654 \cdot 10^{-29}$ Erg sec das Trägheitsmoment im unangeregten, schwingungslosen Zustand:

$$J_0 = 19{,}20 \cdot 10^{-40}\ \text{g cm}^2.$$

Aus dem Trägheitsmoment berechnet sich bei Benutzung von $m_H = 1{,}662 \cdot 10^{-24}$ g der Atomabstand zu

$$2 r_0 = 1{,}201 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Ferner besteht ein Zusammenhang zwischen spezifischer Wärme und der Oszillationsfrequenz, die wir zu rund $1570\,\text{cm}^{-1}$ berechnet haben. Berechnet man nach dem Vorgang von Bjerrum *(28)* aus dem Ansteigen der spezifischen Wärme bei höherer Temperatur die Oszillationsfrequenz, so ergibt sich die von der Größenordnung $2000\,\text{cm}^{-1}$, was mit unserem Ergebnis übereinstimmt.

Literaturangaben.

(1) V. Schumann, Smithsonian Contributions to Knowledge **29**, Nr. 1413, 1903.
(2) Th. Lyman, Astrophys. Journ. **27**, 87—105, 1908.
(3) Derselbe, ebenda **28**, 52—58, 1908.
(4) W. Steubing, Ann. d. Phys. (4) **33**, 553—585, 1910.
(5) H. Kayser, ebenda (4) **34**, 498—504, 1911.
(6) W. Steubing, ebenda (4) **34**, 1003—1010, 1911.
(7) H. Kayser, ebenda (4) **35**, 608—612, 1911.
(8) L. und E. Bloch, C. R. **158**, 1161, 1914.
(9) J. Ducleaux und P. Jeantet, ebenda **173**, 581, 1921.
(10) S. W. Leifson, Astrophys. Journ. **63**, 73, 1926.
(11) C. Runge, Physica **1**, 254, 1921.
(12) Chr. Füchtbauer und E. Holm, Phys. ZS. **26**, 345, 1925.
(13) G. Higgs, Proc. Roy. Soc. **54**, 200, 1893.
(14) V. Lester, Astrophys. Journ. **20**, 81, 1904.
(15) B. Carlheim-Gyllensköld, Svenska Vet. Ak. Handl. **42**, Nr. 8, 1907.
(16) R. Fortrat, C. R. **154**, 869, 1912.
(17) J. N. Thiele, Astrophys. Journ. **6**, 65, 1897; **8**, 1, 1898.
(18) T. Heurlinger, Diss. Lund, 1918.
(19) A. Kratzer, Ann. d. Phys. **67**, 127—153, 1922.
(20) R. Mecke, Phys. ZS. **26**, 217—237, 1925.
(21) R. T. Birge und H. Sponer, Phys. Rev. **28**, 259, 1926.
(22) V. Ellsworth und J. Hopfield, ebenda **29**, 79, 1927.
(23) W. F. Meggers, Publications of the Allegheny Observatory **6**, Nr. 3, 1919.
(24) H. Babcock, Astrophys. Journ. **65**, 140—162, 1927.
(25) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **41**, 239, 1927.
(26) A. Kratzer, Encycl. d. math. Wiss. **3**, 832, 1925.
(27) F. Hund, ZS. f. Phys. **40**, 742, 1927.
(28) N. Bjerrum, Nernstfestschrift 1912.
(29) Zusammenfassung der Ergebnisse bis 1926 in Bulletin of the National Research Council: Molecular Spectra in Gases S. 232.

Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.

Fehlerquellen bei Präzisionswellenlängenmessungen von Röntgenstrahlen und Beitrag zur Bestimmung von Röntgennormalen.

Von **H. Iwata** in Bonn.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. April 1928.)

Durch Parallelmessungen mittels der Schneiden- und Drehkristallmethode wird eine Fehlerabschätzung ermöglicht.

Seit zehn Jahren sind zahlreiche Präzisionswellenlängenmessungen von Röntgenstrahlen ausgeführt worden. Die Ergebnisse der einzelnen Autoren weisen jedoch oft beträchtliche Unterschiede auf. Ursache dieser Differenzen ist die Tatsache, daß die Messungen im Bereiche der Röntgenstrahlen zurzeit nicht an Normallinien angeschlossen werden, wie dies im Gebiete des sichtbaren Spektrums üblich ist, sondern jede Linie meist absolut gemessen wurde. Die Geschichte der Spektroskopie beweist aber eindeutig, daß zur Erhöhung der Meßgenauigkeit die Umgehung der schwierigen Absolutmessung durch die Feststellung eines Systems von Röntgennormalen unzweifelhaft notwendig ist.

Als primäre Normallinie kann man die Cu-$K\alpha_1$-Linie wählen, da sie sich sehr scharf abbildet, und da ihre Wellenlänge sich an der günstigsten Stelle des ganzen Röntgengebietes befindet. Sie wurde von M. Siegbahn genau gemessen, und unter Zugrundelegung der Gitterkonstante von Kalkspat ($2d = 6058{,}08$ X-E.), die ihrerseits an die von Steinsalz ($2d = 5628{,}00$ X-E.) angeschlossen wurde, zu $\lambda = 1537{,}30$ X-E. bestimmt. Diesen λ-Wert der Cu-$K\alpha_1$-Linie können wir zurzeit als richtig annehmen und alle anderen Spektrallinien an sie anschließen. Wir verlangen dann weiter die Bestimmung von sekundären Normalen. Zu diesem Zwecke versuche ich in der vorliegenden Arbeit, zunächst die Meßgenauigkeiten und Fehlerquellen zweier spektroskopischer Methoden, nämlich der Braggschen Drehkristall- und der Seemannschen Schneidenmethode zu vergleichen.

Seemannsche Schneidenmethode. Im hiesigen Institut wurde von W. Vogel und Weber ein Spektrograph nach Seemann gebaut, in dem eine Schneide sich zusammen mit dem Kristall auf einer Metallscheibe befindet, die um eine zu ihre senkrechte Achse drehbar

ist*. Beim Justieren müssen zunächst die Schneidenkante und die photographische Platte mit der oben genannten Drehachse parallel eingestellt werden. Dann muß die Drehscheibe in einer Position festgehalten werden, in welcher die Kristalloberfläche, die natürlich mit der Schneidenkante parallel läuft, zur photographischen Platte senkrecht wird. Ein mit Martensschem oder Abbeschem Prismenokular versehenes Fernrohr, eine Glühlämpchenbeleuchtung für dieses Okular, ein rechtwinkliges Glasprisma und ein planparalleles Spiegelchen, das an dem Schneidenhalter so befestigt ist, daß es durch die Verlängerung der Drehachse läuft, ermöglichen es, alle diese Justierungen vorzunehmen. (Wegen der Einzelheiten vgl. die Dissertation von K. Lang.)

Trotz sorgfältigster Justierung dürfen wir nicht annehmen, daß die Kristalloberfläche ganz genau senkrecht zur Platte liegt. Nehmen

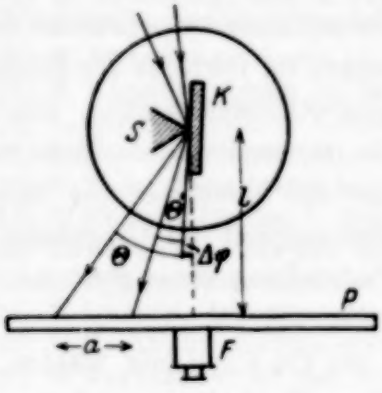


Fig. 1.

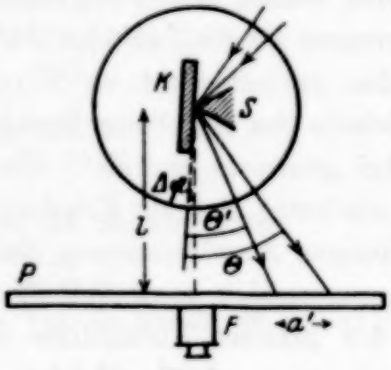


Fig. 2.

K Kristall, *S* Schneiden, *P* Platte, *F* Fernrohr.

wir an, der Winkel zwischen der Kristalloberfläche und der zur Platte senkrechten Linie sei $\Delta\varphi$; die Glanzwinkel der Normallinie Cu–$K\alpha_1$ und einer relativ zu ihr meßbaren Linie seien Θ bzw. Θ'. Dann ist:

$$\operatorname{tg}(\Theta + \Delta\varphi) - \operatorname{tg}(\Theta' + \Delta\varphi) = \frac{a}{l}. \qquad (1)$$

Wir drehen dann die Metallscheibe um ihre Achse durch 180°, was wir mittels des oben besprochenen Fernrohrs und Spiegelchens am Schneidenhalter mit genügender Genauigkeit erreichen können. Dann gilt ähnlich wie oben:

$$\operatorname{tg}(\Theta - \Delta\varphi) - \operatorname{tg}(\Theta' - \Delta\varphi) = \frac{a'}{l}. \qquad (2)$$

* Wegen der Einzelheiten vgl. K. Lang, Ann. d. Phys. (4) 75, 489, 1924.

Setzen wir nun in erster Annäherung

$$\operatorname{tg}(\Theta + \Delta\varphi) + \operatorname{tg}(\Theta - \Delta\varphi) = 2\operatorname{tg}\Theta,$$

so folgt aus (1) und (2):

$$2\operatorname{tg}\Theta - 2\operatorname{tg}\Theta' = \frac{a}{l} + \frac{a'}{l'},$$

oder

$$\operatorname{tg}\Theta' = \operatorname{tg}\Theta - \frac{1}{2}\left(\frac{a}{l} + \frac{a'}{l'}\right). \tag{3}$$

Nach dieser Formel kann Θ' aus Θ berechnet werden. Dazu ist keine Kreisteilung notwendig, und der Fehler, der von dem kleinen Winkel $\Delta\varphi$ herrührt, wird durch die Verwendung eines solchen Paares zusammengehöriger Aufnahmen ausgeglichen.

Der Fehler bei der 180°-Drehung des Kristalls beträgt höchstens 30″. Daraus ergibt sich im Linienabstande ein Fehler, der mit zunehmender Distanz zunimmt. Nach meiner Berechnung entsteht jedoch im Abstande zweier Linien, die im Winkelabstand rund 5° entfernt sind, erst ein Fehler von 0,001 mm, der noch dazu durch die oben besprochenen doppelten Aufnahmen gehälftet wird. Die Abstände der Spektrallinien a und a' wurden mit einem Komparator von Zeiss gemessen, dessen Meßgenauigkeit 0,001 mm beträgt. Bei den Messungen der Abstände Schneide—Platte (l und l') stößt man auf Schwierigkeiten. An einem Ende einer Glasscheibe wird eine Nadel mit Picein befestigt und am anderen Ende wenig Picein auf die Scheibe gestrichen. Nun hält man die Scheibe fest, läßt die Nadelspitze mit der photographischen Platte in Berührung kommen und drückt dann die Scheibe leicht an der Stelle des aufgestrichenen Piceins gegen die Schneidenkante. Der Abstand zwischen der Nadelspitze und der auf das Picein aufgedrückten Spur der Schneidenkante kann mit dem Komparator gemessen werden. Um einen aus der Unebenheit der photographischen Platten herrührenden Fehler zu vermeiden, wurden nur speziell aus Spiegelglas von der Schleussner A.-G. angefertigte Platten verwandt.

Braggsche Drehkristallmethode. Ein Spektrograph nach Bragg wurde im hiesigen Institut aus einem vorzüglichen Goniometer umgebaut, dessen Kreisteilungen mittels Nonius und Mikroskop mit einer Genauigkeit von 10″ abgelesen werden können. Die Konstruktion ist die gewöhnliche, aber alle wichtigen Bestandteile, wie Kristallhalter, Spalthalter und Spaltbreite, sind durch Schrauben und Mikroschrauben fein justierbar. Zur Kristallzentrierung dient folgende Einrichtung: Ein Träger

zweier parallel übereinander angebrachter Nadeln, die mittels Schrauben horizontal verschoben werden können, ist auf der Kristalltafel befestigt. Man kann erreichen, daß die Nadelspitzen in die Drehachse der Tafel fallen, indem man sie durch ein mit Fadenkreuz versehenes Mikroskop beobachtet und gleichzeitig die Tafel drehen läßt. Nun wird die Oberfläche des Kristalls, der in dem hier beschriebenen Spektrographen aus einem vorzüglichen Gips von $3 \times 4{,}5\ \mathrm{cm}^2$ besteht, mit den beiden Spitzen der Nadeln in Berührung gebracht. Darauf wird die photographische Platte mittels eines Goniometerfernrohrs zur Kristalloberfläche und folglich zur Drehachse der Kristalltafel parallel eingestellt. Der Spalt wird vorher mittels eines anderen Fernrohrs zur Verbindungslinie der beiden Nadelspitzen parallel eingestellt.

Es ist nicht leicht, die Normallinie Cu–$K\alpha_1$ an der Stelle aufzunehmen, wo die Platte den Skalenkreis tangiert. Es wird sich aber nach einigen systematisch angeordneten Versuchsaufnahmen erreichen lassen. Soll nun eine andere Linie gemessen werden, so muß der Plattenhalter um den bekannten Winkel gedreht und diese Linie dicht neben der Normallinie aufgenommen werden. Nennen wir den Drehungswinkel 2φ, den dem Abstand der beiden Linien entsprechenden Winkel $2\Delta\varphi$ und den Glanzwinkel der Normallinie und der zweiten Linie Θ_1 bzw. Θ, so ist:

$$\Theta = \Theta_1 + \varphi + \Delta\varphi, \quad \text{wo} \quad \operatorname{tg} 2\Delta\varphi = \frac{a}{l}. \tag{4}$$

Der Abstand der beiden Spektrallinien (a) und die Distanz zwischen der Platte und der Kristalldrehachse (l) werden genau in derselben Weise gemessen, wie im Schneidenspektrographen. In beiden Spektrographen entspricht der Linienabstand von 0,001 mm dem Winkelabstand von rund 1 Sekunde.

Messungen der Wellenlänge von W–$L\alpha_1$. Bei der Schneidenmethode wurden die Abstände l und l' je viermal gemessen und gemittelt. Sie betragen:

$l =$	$l' =$
149,752 mm	150,738 mm
149,747	150,735
149,740	150,737
149,742	150,736
Mittel: 149,745 mm	Mittel: 150,737 mm

Die 180°-Drehung des Schneide-Kristallhalters wurde bei jeder Aufnahme mittels Fernrohrs und Spiegelchens ausgeführt; jeweils wurde die kleine Kristallneigung $\Delta\varphi$ innerhalb $\pm 10'$ absichtlich verändert. Die Spaltbreite betrug ungefähr 0,015 mm und lieferte sehr feine Abbildungen

der Linien (rund 0,035 mm Breite), die bei Messungen ein genaues Pointieren ermöglichten. Die Temperaturkorrektion muß natürlich angebracht werden. Nennen wir die Gitterkonstanten des Kristalls bei t^0 C und 18° C (der normalen Temperatur) d_t und d_{18}, und entsprechend die Glanzwinkel Θ_t und Θ_{18}, so gilt:

$$2d_{18} \sin \Theta_{18} = 2d_t \sin \Theta_t = n\lambda,$$

oder

$$2d_{18} \sin \Theta_{18} = 2d_{18}(1 + k \cdot \Delta t) \sin \Theta_t,$$

wo k den Ausdehnungskoeffizienten des Kristalls bezeichnet und $\Delta t = t - 18^0$ ist. Vorausgesetzt, $k \cdot \Delta t$ sei klein, folgt daraus:

$$\log \sin \Theta_{18} = \log \sin \Theta_t + 0{,}4343\,(k \cdot \Delta t).$$

Hier ist dann:

$$k = 0{,}000\,010\,4 \text{ bei Kalkspat,}$$
$$k = 0{,}000\,025 \text{ bei Gips}$$

zu setzen. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. W–$L\alpha_1$ (Schneidenmethode.)

log $2d$ für Kalkspat = 0,782 334 7 — 8. Θ für Cu–$K\alpha_1$ = 14° 42′ 0,5″.

Platte Nr.	$S-2$ ($t = 18{,}0^0$)	$S-4$ ($t = 20{,}2^0$)	$S-5$ ($t = 20{,}8^0$)	$S-6$ ($t = 21{,}0^0$)	$S-8$ ($t = 20{,}5^0$)	$S-9$ ($t = 20{,}5^0$)
a' (mm)	1,7394	1,7403	1,743	1,7378	1,740	1,740
a (mm)	1,751	1,7514	1,748	1,7503	1,7498	1,748
a/l	0,011 615 8	0,011 621 8	0,011 639 8	0,011 605 1	0,011 619 8	0,011 619 8
a'/l'	0,011 616 3	0,011 618 9	0,011 596 4	0,011 611 6	0,011 608 3	0,011 596 4
Θ	14° 4′ 32,5″	14° 4′ 31,7″	14° 4′ 32″	14° 4′ 33,9″	14° 4′ 32,8″	14° 4′ 34″
$\Delta\Theta$	— 1,3″	— 1,1″	— 0,8″	1,1″	0,0″	1,2″

Mittel: Θ = 14° 4′ 32,8″ ± 0,26″, λ = 1473,354 X-E.

In der Tabelle gibt $\Delta\Theta$ die Abweichung der einzelnen Messung von ihrem Mittelwert.

Beim Bragg-Spektrographen wurde l = 180,633 mm ermittelt. Die W–$L\alpha_1$-Linie kann bei diesem Spektrographen auch gleichzeitig mit der Normallinie aufgenommen werden, da die beiden Linien dicht nebeneinanderliegen. Folglich ist in Formel (4) $\varphi = 0$ zu setzen. Wegen der Meßergebnisse siehe Tabelle 2. (Die Spalt- und Linienbreite betrug ungefähr 0,035 mm.)

Tabelle 2. W–$L\alpha_1$ (Drehkristallmethode).
log $2d$ für Gips = 0,180 562 0 — 7. Θ für Cu–$K\alpha_1$ = 5° 49′ 19″.

Platte Nr.	$D-1$ ($t=23{,}0°$)	$D-3$ ($t=18{,}0°$)	$D-4$ ($t=18{,}0°$)	$D-6$ ($t=18{,}0°$)	$D-9$ ($t=18{,}0°$)	$D-10$ ($t=18{,}0°$)
a (mm)	— 1,5335	— 1,531	— 1,532	— 1,531	— 1,5325	— 1,5323
$2\Delta\varphi$	— 29′ 11″	— 29′ 8,2″	— 29′ 9,3″	— 29′ 8,2″	— 29′ 9,9″	— 29′ 9,7″
Θ	5° 34′ 43,4″	5° 34′ 44,9″	5° 34′ 44,3″	5° 34′ 44,9″	5° 34′ 44″	5° 34′ 44,1″
$\Delta\Theta$	— 0,9″	0,6″	0,0″	0,6″	— 0,3″	— 0,2″

Mittel: Θ = 5° 34′ 44,3″ ± 0,16″, λ = 1473,354 X-E.

Vergleicht man die Genauigkeit der Winkelwerte bei beiden Spektrographen, so erkennt man, daß sie bei der Drehkristallmethode nahezu doppelt so groß ist wie bei der Schneidenmethode. Das rührt daher, daß der Winkelabstand zweier Linien bei der ersten Methode gleich dem Doppelten der Glanzwinkeldifferenz ist, daß er dagegen bei der zweiten nur dieser Differenz selbst entspricht.

Messungen der Wellenlängen von W–$L\beta_1$, W–$L\beta_2$ und Pb–$L\alpha_1$. Diese drei Linien liegen so dicht nebeneinander, daß sie auch

Tabelle 3. (Schneidenmethode.)
Θ für Cu–$K\alpha_1$ = 14° 42′ 0,5″.

Platte Nr.		$S-8$ ($t=20{,}5°$)	$S-9$ ($t=20{,}5°$)	$S-10$ ($t=20{,}0°$)	$S-11$ ($t=18{,}0°$)	Mittel
W–$L\beta_1$	a	6,9276	6,9355	6,9314	6,9354	
	a'	6,9816	6,978	6,985	6,980	Θ = 12° 11′ 27,5″
	a/l	0,046 262 65	0,046 315 4	0,046 288 0	0,046 314 7	± 0,67″
	a'/l'	0,046 316 4	0,046 292 6	0,046 339 0	0,046 305 8	λ = 1279,29 X-E.
	Θ	12° 11′ 30,3″	12° 11′ 27,5″	12° 11′ 25,6″	12° 11′ 26,5″	
	$\Delta\Theta$	2,8″	0,0″	— 1,9″	— 1,0″	
W–$L\beta_2$	a	7,9066	7,9133	7,9134	7,9135	
	a'	7,9706	7,9658	7,9705	7,9738	Θ = 11° 49′ 54,8″
	a/l	0,052 800 45	0,052 845 2	0,052 845 8	0,052 846 5	± 0,99″
	a'/l'	0,052 877 5	0,052 845 7	0,052 876 9	0,052 898 75	λ = 1242,15 X-E.
	Θ	11° 49′ 57,8″	11° 49′ 56,5″	11° 49′ 53,3″	11° 49′ 51,5″	
	$\Delta\Theta$	3,0″	1,7″	— 1,5″	— 3,3″	
Pb–$L\alpha_1$	a	9,7298	9,7374	9,7333	9,736	
	a'	9,8035	9,8013	9,8065	9,8036	
	a/l	0,064 975 8	0,065 026 55	0,064 999 2	0,065 017 2	Θ = 11° 9′ 44,9″
	a'/l'	0,065 037 1	0,065 022 5	0,065 057 0	0,065 037 8	± 0,67″
	Θ	11° 9′ 47,8″	11° 9′ 44,3″	11° 9′ 43,6″	11° 9′ 44″	λ = 1172,79 X-E.
	$\Delta\Theta$	2,9″	— 0,6″	— 1,3″	— 0,9″	

Tabelle 4. (Drehkristallmethode.)
Θ für Cu-$K\alpha_1$ = 5°49′19″.

Platte Nr.		$D-5$ $t=18{,}0^0$ $2\varphi=-2^0\,50'$	$D-6$ $t=18{,}0^0$ $2\varphi=-2^0\,30'$	$D-7$ $t=18{,}0^0$ $2\varphi=-2^0\,10'$	$D-8$ $t=20{,}0^0$ $2\varphi=-2^0\,20'$	Mittel
W-$L\beta_1$	a	2,750	1,7108	0,6478	1,1785	$\Theta=4^0\,50'\,31{,}4''$ $\pm 1{,}09''$ $\lambda=1279{,}24$ X-E.
	$2\Delta\varphi$	52′ 20″	32′ 33,5″	12′ 19,7″	22′ 25,7″	
	Θ	4°50′ 29″	4°50′ 35,8″	4°50′ 28,9″	4°50′ 31,9″	
	$\Delta\Theta$	− 2,4″	4,4″	− 2,5″	0,5″	
W-$L\beta_2$	a	1,862	0,823	− 0,239	0,2925	$\Theta=4^0\,42'\,4{,}9''$ $\pm 1{,}08''$ $\lambda=1242{,}155$ X-E.
	$2\Delta\varphi$	35′ 26,1″	15′ 39,8″	− 4′ 32,9″	5′ 34″	
	Θ	4°42′ 2,1″	4°42′ 8,9″	4°42′ 2,5″	4°42′ 6″	
	$\Delta\Theta$	− 2,8″	4,0″	− 2,4″	1,1″	
Pb-$L\alpha_1$	a	0,2032	− 0,835	− 1,899	− 1,3673	$\Theta=4^0\,26'\,17{,}6''$ $\pm 1{,}17''$ $\lambda=1172{,}77$ X-E.
	$2\Delta\varphi$	3′ 52″	− 15′ 53,5″	− 36′ 8,4″	− 26′ 1,3″	
	Θ	4°26′ 15″	4°26′ 22,2″	4°26′ 14,8″	4°26′ 18,3″	
	$\Delta\Theta$	− 2,6″	4,6″	− 2,8″	0,7″	

in der Drehkristallmethode auf derselben Platte gleichzeitig aufgenommen werden können. Die Meßergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt (Tabelle 3 und 4).

Wir erkennen, daß die Genauigkeit der Schneidenmethode bedeutend größer ist als die der Drehkristallmethode, trotzdem bei der letzteren die Fehler von φ und $\Delta\varphi$ durch Messungen ihrer doppelten Beträge (2φ bzw. $2\Delta\varphi$) gehälftet werden. Wir bemerken weiter, daß die $\Delta\Theta$-Werte in Tabelle 4 für jede Platte beinahe konstant sind, daß sie dagegen in Tabelle 3 nicht ganz regelmäßig auftreten. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß die Fehler der Drehkristallmethode hauptsächlich von der Winkelbestimmung des für jede Platte gemeinsamen Betrages 2φ herrühren, da der Fehler in $\Delta\varphi$ sehr klein ist (vgl. Tabelle 2). Wirklich ist es schwer, beim Ablesen der Kreisteilung mit Nonius und Mikroskop den Fehler unterhalb einiger Sekunden zu halten. Die Abweichungen $\Delta\Theta$ in Tabelle 3 gehen zudem für jede Platte nach einer Richtung, was darauf schließen läßt, daß die Fehler in diesem Falle durch den Fehler der 180°-Schwenkung des Kristallhalters gleichzeitig durch nicht vollkommene Ebenheit der photographischen Platte entstehen. Diese beiden Fehlerquellen üben auf den Linienabstand um so mehr Einfluß aus, je weiter zwei Linien voneinander entfernt sind, und zwar beträgt bei W-$L\alpha_1$ der wahrscheinliche Fehler der einzelnen Messung 0,64″, bei W-$L\beta_1$ oder Pb-$L\alpha_1$ schon 1,34″.

Messungen der Wellenlänge von Mo–$K\alpha_1$. Wegen ihrer kurzen Wellenlänge dringen die Strahlen der Mo-$K\alpha_1$-Linie bei Verwendung von Kalkspat in das Kristallinnere ein und ergeben eine kleine Linienverbreiterung nach der kurzwelligen Seite hin. Dieser Effekt kann bei Gips vernachlässigt werden. Bei Messungen von Platten der Schneidenmethode muß man deshalb nicht die Mitte der ganzen Linienbreite, sondern die Mitte des maximalen Schwärzungsgebietes pointieren.

Tabelle 5. Mo–$K\alpha_1$ (Schneidenmethode.)

Platte Nr.	$S-12$ ($t=22{,}0^0$)	$S-13$ ($t=21{,}5^0$)	$S-14$ ($t=22{,}0^0$)	$S-15$ ($t=22{,}0^0$)	$S-16$ ($t=21{,}0^0$)	$S-17$ ($t=21{,}0^0$)
a	21,656	21,6498	21,6538	21,6543	21,654	21,6552
a'	21,8143	21,816	21,8116	21,8155	21,8155	21,8084
a/l	0,1446192	0,1445778	0,1446045	0,1446078	0,1446058	0,1446139
a'/l'	0,1447176	0,1447289	0,1446997	0,1447256	0,1447256	0,1446785
Θ	$6^0\,42'\,40{,}7''$	$6^0\,42'\,43{,}8''$	$6^0\,42'\,44{,}0''$	$6^0\,42'\,41{,}0''$	$6^0\,42'\,41{,}6''$	$6^0\,42'\,45{,}5''$
$\Delta\Theta$	$-2{,}1''$	$1{,}0''$	$1{,}2''$	$-1{,}8''$	$-1{,}2''$	$2{,}7''$

Mittel: $\Theta = 6^0\,42'\,42{,}8'' \pm 0{,}53''$, $\lambda = 708{,}05$ X-E.

Tabelle 6. Mo–$K\alpha_1$ (Drehkristallmethode.)

Platte Nr.	$D-11$ $t=20{,}0^0$ $2\varphi=-6^0\,30'$	$D-12$ $t=20{,}5^0$ $2\varphi=-6^0\,10'$	$D-13$ $t=20{,}5^0$ $2\varphi=-6^0\,10'$	$D-14$ $t=22{,}5^0$ $2\varphi=-6^0$	$D-15$ $t=23{,}0^0$ $2\varphi=-6^0\,30'$	$D-16$ $t=21{,}0^0$ $2\varphi=-6^0\,40'$
a	0,657	−0,3877	−0,378	−0,9095	0,672	1,1962
$2\Delta\varphi$	$12'\,30{,}2''$	$-7'\,22{,}7''$	$-7'\,11{,}6''$	$-17'\,18{,}55''$	$12'\,47{,}35''$	$22'\,45{,}9''$
Θ	$2^0\,40'\,33{,}6''$	$2^0\,40'\,36{,}9''$	$2^0\,40'\,42{,}5''$	$2^0\,40'\,38{,}5''$	$2^0\,40'\,41{,}3''$	$2^0\,40'\,41{,}1''$
$\Delta\Theta$	$-5{,}4''$	$-2{,}1''$	$3{,}5''$	$-0{,}5''$	$2{,}3''$	$2{,}1''$

Mittel: $\Theta = 2^0\,40'\,39{,}0'' \pm 0{,}92''$, $\lambda = 707{,}96$ X-E.

Aus den Tabellen 5 und 6 ziehen wir ähnliche Schlüsse wie oben. Um den Fehlerbetrag bei der 180°-Drehung für eine von der Normallinie weit entfernte Linie zu bestimmen, habe ich auf derselben Platte die Mo-$K\alpha_1$-Linie samt Cu–$K\alpha_1$ zweimal aufgenommen. Bei der zweiten Aufnahme wurde aber der Kristallhalter um einen sehr kleinen, jedoch bemerkbaren Winkelbetrag (etwa 30″) geschwenkt, und bei jeder Aufnahme wurde jede, die obere oder untere Hälfte der Platte gegen Strahlen geschützt, um beide Aufnahmen reinlich voneinander zu scheiden. Dabei habe ich die Linienverschiebung von Cu–$K\alpha_1$ und Mo–$K\alpha_1$ zu 0,028 bzw. 0,026 mm gemessen, und dies ergibt einen Fehler von 0,002 mm im Linienabstand, also einen Fehler von 1,4″ bei der Winkelberechnung nach Formel (3). In Tabelle 5 beträgt der wahrscheinliche Fehler der einzelnen Messung 1,3″.

Vergleichung der beiden Methoden. Nachteile der Drehkristallmethode beruhen erstens auf der Anwendung der Kreisteilung. Beim Ablesen der Skalen entstehen, wie schon erwähnt, beträchtliche Fehler. Wegen der Fokussierungsbedingung können nur wenige Linien auf einmal aufgenommen werden. Eine Nachprüfung der Kreisteilung würde ungeheure Mühe verursachen. Um den von etwaiger Exzentrizität der Kristalldrehachse herrührenden Fehler auszugleichen, müssen zwei um 180° entfernte Skalenteile benutzt werden. Bei meiner Arbeit konnte dieses Verfahren leider nicht angewandt werden, aber es wurde ein hinreichendes Zusammenfallen der Drehachse des Skalenkreises mit der Kristalldrehachse bestätigt.

Ein zweiter Nachteil der Drehkristallmethode hängt mit der Verwendung des Kristalls zusammen. Um eine klare Abbildung der Linien zu erzielen, muß der Kristall eine vollkommen ebene, von Spalttreppen freie Oberfläche besitzen. Es ist ferner fast unmöglich, eine genaue Zentrierung der Kristalloberfläche zu erreichen. Wenn diese Oberfläche von der Kristalldrehachse um eine kleine Distanz e abweicht, so wird bei einem Strahl vom Glanzwinkel Θ eine Linienverschiebung von $2e\cos\Theta$ auftreten. Ich vermute, daß es schwer sein wird, den Betrag e unter $^1/_{200}$ mm hinunterzudrücken. Ich nahm auf derselben Platte, ähnlich wie oben, die Cu-$K\alpha_1$-Linie zweimal auf, und zwar wurde der Kristall beim zweiten Male um eine fast unbemerkbare, kleine Distanz rückwärts verschoben. Dabei habe ich eine Linienverschiebung von 0,025 mm gemessen; das entspricht einer Wellenlänge von 0,41 X-E. in bezug auf Kalkspat. Ein recht anschauliches Beispiel zu diesem Ergebnis sind die Differenzen der Meßergebnisse von Wellenlängen der L-Serie (durchschnittlich 0,5 X-E.) zwischen den Messungen von D. Coster im Institut zu Lund und den neuen Messungen im Bonner Institut, sowie den neuesten Messungen von E. Friman, die auf gar keine andere Ursache zurückgeführt werden können. Bei Relativmessungen wird kein beträchtlicher Fehler davon herrühren, falls die betreffende Linie nicht zu weit von der Normallinie entfernt ist. Aus diesem Grunde soll bei Absolutmessungen die Kristallzentrierung für jede Aufnahme neu justiert werden. Bei Siegbahns Messungen von Cu–$K\alpha_1$ ist so verfahren worden. Aus seinen Meßergebnissen wird der wahrscheinliche Fehler der einzelnen Messung zu 0,98″ (bei polierter Kristallfläche) und 1,76″ (bei natürlicher Spaltebene) berechnet. Bei seiner Methode wurde der Winkelbetrag 4Θ gemessen, wodurch die Meßgenauigkeit doppelt so groß werden sollte als bei meinen Messungen. Aber es ist mir unverständlich, daß trotz jedes-

maliger Justierung der Kristallzentrierung so große Genauigkeit erlangt werden konnte.

Alle diese Schwierigkeiten der Drehkristallmethode fehlen bei der Schneidenmethode. Diese Methode hat nur folgende Nachteile: erstens, daß sie wegen des schrägen Einfalls der Strahlen auf die Platte für Aufnahmen von Linien von großem Glanzwinkel untauglich ist, und zweitens, daß Unebenheiten der Platte bemerkbare Fehler verursachen sollen. Neuerdings hat Seemann einen Spektrographen nach der Schneidenmethode konstruiert, der für Absolutmessungen geeignet ist. Ich glaube, daß auch bei solchen Absolutmessungen die Meßergebnisse der Schneidenmethode die der Drehkristallmethode an Genauigkeit übertreffen, wenn nur die Kristalloberfläche, oder, was sonst zur Einstellung benutzt wird, mit einem Fehler von weniger als einigen Sekunden senkrecht zur Platte eingestellt werden kann, weil in der Drehkristallmethode oft ein beträchtlicher Fehler von der Kristallzentrierung her eingeht. Ich vermute, daß auch die sogenannte Lochkameramethode zu Präzisionsmessungen sehr geeignet ist. Eine kleine Schwierigkeit macht hier nur die Beschaffenheit des Kristalls, der eine breitere Oberfläche haben muß als bei der Schneidenmethode. Bei der Lochkameramethode wird die Linienverbreiterung, die von den in den Kristall eindringenden Strahlen herrührt, vermieden. Wenn eine sehr genaue 180°-Schwenkung des Kristalls, wie in meiner Methode, erreicht werden kann, ist es möglich, mit dieser Methode Absolutmessungen auszuführen, ohne daß es notwendig wäre, den Nullpunkt zu bestimmen, wie es bei dem Seemannschen Verfahren verlangt wird. Es ist aber zu bedenken, daß die Absolutmessung, von speziellen Zwecken abgesehen, keine Bedeutung besitzt. Die Relativmessung steht im Vordergrunde des Interesses. Sie genügt, um einen schnellen Fortschritt der spektroskopischen Untersuchungen zu garantieren.

Über sekundäre Normalen. Wenn einige Normallinien festgesetzt sind, ist es bei der Drehkristallmethode möglich, fast alle oben erwähnten Schwierigkeiten zu vermeiden. Die Wellenlängen der betreffenden Linien können dann nur durch Interpolation bestimmt werden. Bei der Schneidenmethode kann man so die Messung des Abstandes l — eine der großen Schwierigkeiten — entbehren, indem man ihn durch Rechnung bestimmt. Auf Grund meiner Präzisionsmessungen will ich als sekundäre Normalen die folgenden Linien vorschlagen:

$$W\text{-}L\alpha_1\colon\ \lambda = 1473{,}35\ \text{X-E.},$$
$$Mo\text{-}K\alpha_1\colon\ \lambda = 708{,}05\ \text{X-E.}$$

Dabei habe ich als λ-Wert von Mo–$K\alpha_1$ der höheren Genauigkeit wegen nur das Ergebnis der Schneidenmethode angegeben. Zum Vergleich mit diesen Werten seien die Meßergebnisse von anderen Autoren angeführt:

Mo-$K\alpha_1$	Duane und Kang-Fuh-Hu	$\lambda =$ 708,07	(Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien 1924),
	Duane und Patterson . . .	$\lambda =$ 707,83	(Phys. Rev. **19**, 542, 1922),
	M. Siegbahn (A. Leide) . .	$\lambda =$ 707,59	(Jahrb. d. Radioakt. **18**, 240, 1921),
	J. Schrör	$\lambda =$ 707,60	(Ann. d. Phys. **80**, 297, 1926),
W-$L\alpha_1$	Duane und Patterson . . .	$\lambda =$ 1473,06	(Phys. Rev. **16**, 526, 1920),
	M. Siegbahn	$\lambda =$ 1473,48	(Jahrb. d. Radioakt. **18**, 240, 1921),
	E. Friman	$\lambda =$ 1473,36	(ZS. f. Phys. **39**, 813, 1926).

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Konen für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die ständige Unterstützung bei der Ausführung derselben meinen besonderen Dank aussprechen.

Nachschrift. Neuerdings hat Siegbahn* die Cu-$K\alpha_1$-Linie zu $\lambda = 1537{,}265$ X-E. bestimmt. Trotzdem habe ich das Ergebnis seiner alten Messungen** angenommen, da alle bisherigen Messungen im hiesigen Institut an diese angeschlossen wurden.

Bonn, Phys. Institut der Universität.

* Phys. Ber. **8**, 2101, 1927.
** ZS. f. Phys. **9**, 68, 1922.

Über die Richtungsverteilung der Relativgeschwindigkeit der Zerfallsprodukte bei optischer Dissoziation von Jodnatrium.

Von **Allan C. G. Mitchell**, z. Z. in Göttingen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. April 1928.)

Bei optischer Dissoziation kann ein Jodnatriummolekül in ein Jodatom und ein angeregtes Natriumatom zerfallen, die mit kinetischer Relativenergie auseinanderfahren. Durch Beobachtung der Dopplerverbreiterung senkrecht und parallel zum anregenden Strahl wird gezeigt, daß die Atome nicht in einer bevorzugten Richtung auseinanderfliegen. Außerdem ist die so erhaltene *D*-Linienfluoreszenz merklich unpolarisiert.

Terenin* hat gezeigt, daß Jodnatriumdampf durch Licht einer Wellenlänge kürzer als 2450 Å in ein angeregtes Natriumatom und ein normales Jodatom dissoziiert werden kann, und zwar strahlt das so angeregte Natriumatom die *D*-Linien aus. Kondratjew** hat diese Frage weiter erforscht und bewiesen, daß der Zerfall in einem einzigen Elementarakt stattfindet. Er fand nämlich, daß die Intensität der *D*-Linienfluoreszenz nur der ersten Potenz des Jodnatriumdruckes proportional ist. Das Absorptionsspektrum des Jodnatriums ist von Franck, Kuhn und Rollefson*** untersucht worden. Sie haben unter anderem ein von 2450 bis 1900 Å reichendes Kontinuum gefunden, welches aller Wahrscheinlichkeit nach einem Übergang von einem normalen Jodnatriummolekül in ein angeregtes Natriumatom und ein normales Jodatom, die mit Relativgeschwindigkeit auseinanderfahren, entspricht.

Um dieses Ergebnis weiter zu prüfen, haben Hogness und Franck**** folgenden Versuch gemacht. Es wurde ein mit Jodnatrium gefülltes Rohr bei einer Temperatur von 650° C mit dem Licht eines Silber- bzw. Cadmium- und Zinkfunkens bestrahlt und die Dopplerverbreiterung bei der entsprechenden *D*-Linienemission gemessen. Der Zinkfunken hat in dem in Frage kommenden Gebiet zwischen der Anregungsgrenze bei 2450 Å und der Durchsichtigkeitsgrenze des Quarzes im kurzwelligen Ultraviolett eine starke Gruppe von Linien zwischen 2139 und 2026 Å, die allein für die Anregung wesentlich sind. Beim Cadmium-

* A. Terenin, ZS. f. Phys. **37**, 98, 1926.
** V. Kondratjew, ebenda **39**, 191, 1926.
*** J. Franck, H. Kuhn und G. Rollefson, ebenda **43**, 155, 1927.
**** T. R. Hogness und J. Franck, ebenda **44**, 26, 1927.

funken kommt nur eine Gruppe zwischen 2329 und 2144 Å in Betracht, während von den Linien des Silberspektrums praktisch nur eine Gruppe von Linien großer Intensität mit Wellenlängen um 2450 Å anregen. Die Untersuchung auf Dopplerverbreiterung der *D*-Linienfluoreszenz wurde durchgeführt, indem man feststellte, wie stark das *D*-Licht von einem Absorptionsrohr, das Natriumdampf von einem Sättigungsdruck entsprechend bestimmter Temperatur enthielt, absorbiert wurde. Das Fluoreszenzlicht wurde immer senkrecht zum Anregungsstrahl beobachtet und die Messungen der Absorption in einer einfachen Photometeranordnung vorgenommen. Die Ergebnisse bestätigten die Erwartungen vollkommen, nämlich daß die Energie, die größer als die Dissoziations- + Anregungsenergie ist, sich als kinetische Relativenergie der auseinanderfahrenden Atome zeigt. Als ein Beispiel erwähnten die Verfasser, daß bei einem gegebenen Dampfdruck des Natriums im Absorptionsrohr die Fluoreszenz bei Anregung mit dem Silberfunken zu 80 %, mit dem Cadmiumfunken zu 76 % und mit dem Zinkfunken zu 50 % absorbiert wurde. Dies Ergebnis wird durch die Gleichung

$$T_r = h\nu - h\nu_c$$

dargestellt, wo T_r die kinetische Relativenergie der dissoziierenden Atome ist, ν die Frequenz des anregenden Lichtes und ν_c die zu der langwelligen Grenze des Kontinuums gehörende Frequenz (ungefähr 2450 Å).

Durch die im folgenden dargestellten Versuche sollte festgestellt werden, ob die dissoziierenden Atome irgend eine Tendenz haben, sich in der Richtung senkrecht zum Lichtstrahl zu trennen, etwa veranlaßt durch den elektrischen Vektor des Lichtes. Von vornherein kann man nicht sagen, was man für Resultate erwarten soll; aber die folgenden theoretischen Überlegungen werden wohl in diesem Zusammenhang interessant sein. Versuche, wie die von Wood und Ellet, Hanle und anderen*, haben bewiesen, daß die durch polarisiertes Licht angeregte Resonanzlinie von Quecksilber fast vollständig polarisiert ist, wenn sich die Quecksilberatome nicht in einem magnetischen Feld befinden, und zwar, daß die elektrischen Vektoren des Fluoreszenzlichtes dieselbe Richtung wie die des anregenden Lichtes haben. Vom Standpunkt der klassischen Theorie wird dies durch die Auffassung verständlich, daß das Licht durch seine Polarisation das Leuchtelektron zur Schwingung in einer bestimmten Richtung anregt. Ferner haben die Arbeiten von Auger**,

* Für eine Zusammenfassung dieses Gebietes siehe W. Hanle, Ergebn. der exakt. Naturwiss. **4**, 214, 1925.

** P. Auger, C. R. **178**, 929, 1924.

Loughridge* und anderen bewiesen, daß die durch Röntgenstrahlen von Atomen ausgelösten Elektronen eine große Tendenz haben, in der Richtung senkrecht zum anregenden Lichtstrahl zu fliegen. Allerdings liegt in der jetzigen Arbeit ein grundsätzlich anderer Vorgang vor, da es sich nicht um Loslösung eines Elektrons handelt oder um Zerfall des Moleküls in Ionen. Vielmehr wird das Molekül durch die Absorption angeregt und zerfällt im angeregten Zustand in neutrale Atome. Immerhin ist im Molekül eine Richtung durch die beiden Kerne ausgezeichnet. Deshalb erscheint es von vornherein denkbar, daß nur bei einer bestimmten Stellung des Moleküls relativ zum Lichtstrahl der zum Zerfall führende Absorptionsvorgang eintritt. So entsteht die Frage, ob die Richtung der sich trennenden Atome eine Beziehung zur Richtung des primären Lichtes hat, ob also die Dopplerverbreiterung senkrecht zum primären Lichtstrahl verschieden ist von derjenigen parallel zu diesem Strahl. Außerdem wird der Polarisationszustand der *D*-Linien bei dieser Fluoreszenz untersucht.

Die Frage wird durch folgenden Versuch beantwortet. Da die Lichtintensität bei Einschaltung der Polarisationsoptik zu gering ist, Fluoreszenz von genügender Intensität hervorzubringen, wurde ein unpolarisiertes Strahlungsbündel benutzt und die Fluoreszenz senkrecht und parallel dazu beobachtet. Die Verbreiterung der von Natriumatomen ausgestrahlten *D*-Linien ist ein Maß für die in der Beobachtungsrichtung auftretende Komponente der Relativgeschwindigkeit der dissoziierenden Atome. Wenn nun die Dopplerverbreiterung in der zum anregenden Licht senkrechten Richtung verglichen wird mit der parallel zum anregenden Licht beobachteten Verbreiterung, so erhält man ein Maß für die Tendenz der Atome, in einer bestimmten Richtung zu fliegen. Wenn die Ergebnisse in den zwei Richtungen dieselben sind, so können wir sagen, daß die Atome gar keine Tendenz haben, sich in einer bevorzugten Richtung zu trennen, während wir, wenn sie z. B. eine größere Dopplerverbreiterung in der zum einfallenden Strahl senkrechten Richtung zeigen, schließen können, daß die Atome in dieser bevorzugten Richtung auseinanderfahren.

Die Versuchsanordnung war ähnlich der von Hogness und Franck und ist schematisch in Fig. 1 dargestellt. Ein Rohr *A* aus durchsichtigem Quarz, das auf beiden Enden mit plangeschliffenen Quarzplatten abgeschlossen war, enthielt festes Jodnatrium und war im übrigen gut aus-

* D. H. Loughridge, Phys. Rev. **26**, 697, 1925.

gepumpt. Das Quarzrohr wurde in einem eisernen Ofen O_1 erhitzt. Der Ofen hatte drei Fenster aus geschmolzenem Quarz. Er blieb während der Versuche auf einer Temperatur von ungefähr 650° C. Der von Hogness und Franck benutzte Funken diente auch in diesem Versuch als Lichtquelle. Da die Dopplerverbreiterung photometrisch gemessen werden sollte, war es offenbar notwendig, dafür zu sorgen, daß kein sichtbares Licht unmittelbar von dem Funken in das Auge kommen konnte, wenn man in der zum Strahlengang parallelen Richtung beobachtet. Zu diesem Zweck

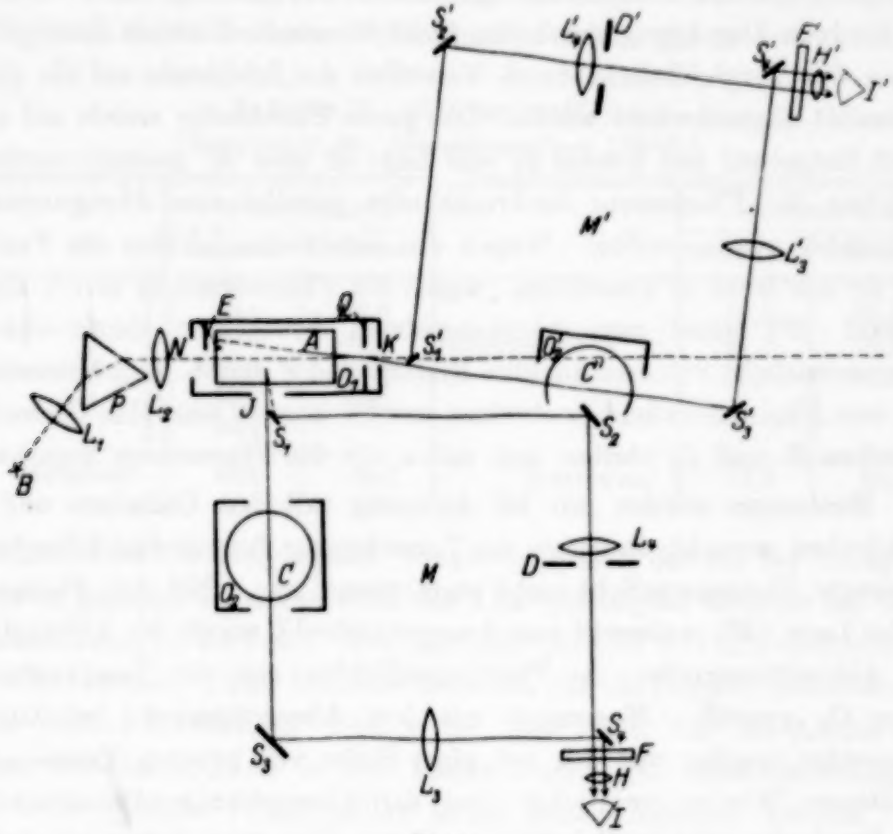


Fig. 1.

wurde das Licht eines starken Funkens B durch Quarzlinsen L_1 und L_2 und ein Quarzprisma P spektral zerlegt und in das Rohr A hineingeschickt. Eine Eisenblende E mit geradem Rand, in dem Ofen dicht vor dem Rohr A angebracht, schaltete das sichtbare Licht des Funkens aus, ließ jedoch das ultraviolette Licht ins Rohr hineindringen. Da zerstreutes Licht immer durch das Fenster N zu sehen war, diente die Blende zugleich als dunkler Hintergrund für die Fluoreszenz. Q ist eine eiserne Kreisblende für die Beobachtung der Fluoreszenz. Um die Dopplerverbreiterung zu messen, wurde das von J bzw. K austretende Fluoreszenzlicht durch einen Spiegel S_1

in zwei Teile geteilt. Es ging einmal durch das Absorptionsrohr C, das Natriumdampf von einer durch den Ofen O_2 kontrollierten Temperatur enthielt, über die Spiegel S_3 und S_4, durch die Linse L_3 und das Okular H in das Auge des Beobachters, während ein abgezweigter Teil des Primärlichtes über die Spiegel S_1 und S_2 durch die Linse L_4 und die Irisblende D in das Auge gelangte. F war ein Farbfilter aus Naphthol-Orange, das dazu diente, das blaue und grüne Licht des Funkens auszuschalten. Man erhält so zwei beleuchtete Felder, die mit einer scharfen Trennungslinie aneinandergrenzen. Die Messung der Lichtschwächung des Fluoreszenzlichtes beim Durchgang durch das Absorptionsrohr C wurde durchgeführt, indem das Vergleichslicht durch Verstellen der Irisblende auf die gleiche Intensität abgeschwächt wurde. Das ganze Photometer wurde auf einem Brett festgebaut und konnte in eine Lage M oder M' gestellt werden, je nachdem die Fluoreszenz senkrecht oder parallel zum Anregungsstrahl beobachtet werden sollte. Wegen des zerstreuten Lichtes des Funkens, das in das Rohr A hineinkam, wurde die Fluoreszenz in einem kleinen Winkel (9^0) schief zum Anregungsstrahl beobachtet, damit sich das Fluoreszenzlicht von dem dunklen Hintergrund E abhob. Um festzustellen, daß nur Fluoreszenzlicht beobachtet wurde, konnte man eine Glasscheibe zwischen B und L_1 stellen und sehen, ob die Fluoreszenz verschwand.

Messungen wurden nur bei Anregung mit dem Cadmium- und dem Zinkfunken gemacht, da wegen der Vorzerlegung das mit dem Silberfunken angeregte Fluoreszenzlicht nicht stark genug war. Mit dem Photometer in der Lage (M), senkrecht zum Anregungsstrahl, wurde die Abhängigkeit des Absorptionsgrades des Fluoreszenzlichtes von der Temperatur des Ofens O_2 geprüft. Messungen mit dem Absorptionsrohr bei Zimmertemperatur wurden mit den bei einer Reihe von höheren Temperaturen erhaltenen Werten verglichen und der Absorptionsgrad ausgerechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gegeben. Man liest daraus ab, daß der Absorptionsgrad sich mit abnehmender Temperatur vermindert. Der bei Anregung mit dem Cadmiumfunken erhaltene Absorptionsgrad ist aber

Tabelle 1. Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Temperatur des Absorptionsrohres.

Temperatur des Rohres	Absorptionsgrad	
	Cadmiumfunken	Zinkfunken
170^0 C	83,6	65,0
148	74,6	61,8
135	50,0	27,5

immer größer als der bei Anregung mit dem Zinkfunken. Diese Ergebnisse stimmen mit denen von Hogness und Franck vollkommen überein. Übrigens ist der Effekt bei einer Temperatur von 135° C am stärksten.

Der Richtungseffekt der kinetischen Relativenergie wurde sodann geprüft. Bei Anregung mit dem Cadmium- bzw. Zinkfunken wurden Messungen senkrecht und parallel zum Anregungsstrahl gemacht. Der Absorptionsgrad wurde von Messungen mit dem Ofen O_2 bei Zimmertemperatur und 135° C ausgerechnet. Die Resultate sind in Tabelle 2 gegeben. Man kann daraus sehen, daß die Ergebnisse von Hogness und Franck für Cadmium- und Zinkfunken ebenso gut in der parallelen

Tabelle 2. Richtungseffekt.
(Temperatur des Absorptionsrohres 135° C.)

	Absorptionsgrad			Absorptionsgrad	
	senkrecht	parallel		senkrecht	parallel
Cadmiumfunken	49,0	47,8	Zinkfunken	28,0	27,5
	48,3	50,0		27,7	28,4
	47,8	51,0		27,5	30,5
	52,0	45,6			
	50,7	—			
Mittelwert	49,6	48,6	Mittelwert	27,7	28,8

wie senkrechten Richtung gelten. Ferner zeigt sich, daß der bei Anregung mit einem gegebenen Funken erhaltene Absorptionsgrad derselbe ist, wenn die Beobachtungen entweder senkrecht oder parallel zum Anregungsstrahl angestellt werden. Diese Tatsache bedeutet, daß die Dopplerverbreiterung in den beiden Richtungen dieselbe ist, das heißt, daß die Atome mit gleicher Geschwindigkeit in den beiden Richtungen auseinanderfliegen.

Die möglichen Fehlerquellen sollen jetzt diskutiert werden. Da einige freie Natriumatome stets in dem Rohr A gebildet werden, gibt es immer die Möglichkeit, daß bei einer Temperatur von 650° C beträchtliche Absorption der Fluoreszenz stattfindet. Dieser Vorgang schwächt nicht nur die Intensität der austretenden Linie, sondern er verändert auch ihre Form*, und zwar so, daß das Licht nach Durchgang durch eine längere Schicht überwiegend den weniger absorbierbaren Rand der Linie übrig behält. Deshalb ist es zunächst denkbar, daß für Längsbeobachtung (lange absorbierende Schicht) das austretende Licht weniger absorbierbar ist als für Querbeobachtung (kurze absorbierende Schicht)

* A. v. Malinowski, Ann. d. Phys. (4) **44**, 935, 1914.

und daß damit ein etwa vorhandener Effekt zunichte gemacht wird. Da aber der bei der Anregung mit dem Zinkfunken gemessene Absorptionsgrad wesentlich anders wie bei der Anregung mit Cadmiumfunken ist, ist es ganz unmöglich, daß lediglich diese Absorption durch Natriumatome innerhalb des Rohres den Effekt verdeckt hat. Ferner weiß man, daß Magnetfelder einen Einfluß auf die Polarisation der Resonanzfluoreszenz haben; es ist nicht undenkbar, daß ein Magnetfeld einen ähnlichen Effekt auf die Richtung, in der die dissoziierenden Atome auseinanderfliegen, zeigen könnte. Der Ofen O_1 wurde elektrisch geheizt, und zwar betrug die magnetische Feldstärke längs der Ofenachse ungefähr 30 Gauß. Versuche, bei denen während der Belichtung der Heizstrom ausgeschaltet wurde, ergaben dieselben Resultate.

Es wurden auch Versuche ausgeführt, um festzustellen, ob die *D*-Linienfluoreszenz polarisiert ist. Man kann wegen der Symmetrie der Anordnung Polarisation nur dann erwarten, wenn man in einer Richtung senkrecht zum Anregungsstrahl beobachtet. Die in diesem Fall benutzte Versuchsanordnung war eine Savartsche Platte und ein Nicol, und es wurden die Interferenzstreifen beobachtet. Man konnte einen Satz von vier Glasplatten vor die Savartsche Platte stellen, um die Polarisation der Fluoreszenz zu verstärken oder zu vermindern. Das Naphthol-Orangefilter wurde in den Strahlengang gestellt, um zu verhindern, daß das blaue und grüne Licht des Funkens die Glasplatten und die Savartsche Platte erreicht. Wenn keine Glasplatten in dem Strahlengang der Fluoreszenz vorhanden waren, waren keine Interferenzstreifen zu sehen, weder wenn die Ofenheizung ein-, noch wenn sie für einen Augenblick ausgeschaltet wurde. Die Glasplatten wurden dann vor die Savartsche Platte gestellt und um eine Vertikalachse gedreht. Mit großem Einfallswinkel konnte man die Interferenzstreifen ganz klar sehen. Mit abnehmendem Einfallswinkel verschwanden endlich die Streifen. Der Winkel, in dem die Streifen verschwanden, wurde gemessen, und der durch die Glasplatten hervorgerufene Polarisationsgrad ausgerechnet. Derselbe Versuch wurde wiederholt, indem man die Glasplatten um eine Horizontalachse drehte. Der kleinste Polarisationsgrad, den man in jeder Richtung noch bestimmen konnte, war ungefähr 10%. Daß man einen Polarisationsgrad kleiner als 10% nicht bestimmen konnte, lag wahrscheinlich an der Natur des Fluoreszenzlichtes, das nicht sehr hell und außerdem wegen der Unstetigkeit des anregenden Funkens ziemlich unruhig war. Wenn die Fluoreszenz partiell polarisiert wäre, so würde eine Drehung der Glasplatten um eine Vertikal- bzw. Horizontalachse die Polarisation in einem

Fall vermindern und im anderen Fall vergrößern. Der kleinste auf diese Weise noch nachzuweisende Polarisationsgrad war in jedem Fall derselbe; also muß der Polarisationsgrad des Fluoreszenzlichtes mindestens sehr klein sein, sicher nicht größer als 10% und wahrscheinlich weniger als 5%.

Der Verfasser möchte hier Herrn Professor Franck, der diesen Versuch vorgeschlagen hat, für die Gelegenheit, in seinem Institut zu arbeiten, seinen besten Dank aussprechen, und ebenso den Assistenten des Instituts für manchen guten Rat während der Ausführung des Versuches.

Göttingen, Zweites Physikalisches Institut, April 1928.

Über den normalen Photoeffekt*.

Von **P. Lukirsky** und **S. Prileżaev** in Leningrad.

Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 15. April 1928.)

Es ist der normale photoelektrische Effekt bei den Metallen Al, Zn, Sn, Ni, Ag, Cd, Pb, Cu, Pt untersucht worden. Die Metalle wurden mit einzelnen Linien des Quecksilberbogens $\lambda = 2302$ Å, 2400 Å, 2537 Å, 2653 Å, 2802 Å, 2967 Å, 3022 Å und 3130 Å bestrahlt. Nach der Methode des sphärischen Kondensators wurde die Geschwindigkeitsverteilung der aus dem Metall herausfliegenden Elektronen untersucht; hierbei wurden die nötigen Korrektionen auf den sogenannten Rückstrom gemacht. Die Bestimmung der maximalen Elektronengeschwindigkeiten hat erlaubt, die Plancksche Konstante h zu ermitteln; sie wurde zu $h = 6{,}539$, $6{,}542$, $6{,}540$, $6{,}556$, $6{,}536$, $6{,}546 \cdot 10^{-27}$, im Mittel $6{,}543 \cdot 10^{-27}$ Erg . sec bestimmt, ein Wert, welcher dem aus optischen Versuchen gefundenen Wert $6{,}545 \cdot 10^{-27}$ Erg . sec sehr nahe kommt. Aus den Maximalgeschwindigkeiten konnten außerdem für die untersuchten Metalle die Anregungsgrenzen $h\nu_0$ ermittelt werden. Der Vergleich dieser Anregungsgrenzen mit den für dieselben Metallproben bestimmten Kontaktpotentialdifferenzen zeigt, daß die Gleichung $h\nu_1 - h\nu_2 = eK_{1,2}$, wobei $K_{1,2}$ die Kontaktpotentialdifferenz zwischen den Metallen 1 und 2 bedeutet, innerhalb der Beobachtungsfehler (einige hundertstel Volt) stets erfüllt ist. Dies erlaubt den Schluß, daß die Träger des Photoeffekts die nämlichen Elektronen sind, welche die elektrische Leitfähigkeit der Metalle bedingen. Die Geschwindigkeitsverteilung der Photoelektronen ist, wenn sie auf dieselbe Elektronenzahl und dieselbe Maximalgeschwindigkeit reduziert wird, bei verschiedenen Metallen und für verschiedene Wellenlängen nicht genau dieselbe. Diese Geschwindigkeitsverteilung ist dadurch bedingt, daß die aus größerer Tiefe abgelösten Elektronen schon im Metall an Geschwindigkeit verlieren. In der Tat zeigt sich, daß je dünner die Metallschicht genommen wird, um so mehr die Elektronengeschwindigkeiten monochromatisch sind und sich der maximalen Geschwindigkeit nähern.

Bei Einwirkung von Quanten der strahlenden Energie auf irgendwelche Körper werden dem Körper Elektronen entrissen. Hier sind zwei wesentlich voneinander abweichende Erscheinungen zu unterscheiden. Sind die Elektronen im Körper schwach gebunden, die Energie der auffallenden Quanten dagegen groß, so tritt der Comptoneffekt auf, bei welchem nur ein Teil der Energie des Lichtquants auf das Elektron übertragen wird; der übrige Teil wird als Lichtquant von größerer Wellenlänge zerstreut. Anders, wenn die Energie des Lichtquants $h\nu$

* Teilweise auf der fünften russischen Physikertagung (Dezember 1926) und vollständig auf der zweiten physikalisch-chemischen Konferenz (November 1927) in Moskau vorgetragen.

der Bindungsenergie des Elektrons im Körper nahe kommt: dann tritt der lichtelektrische Effekt auf. Hierbei überträgt das Lichtquant seine gesamte Energie auf das Elektron, welches den Körper mit der Geschwindigkeit v verläßt, die bestimmt ist durch die Gleichung

$$\tfrac{1}{2} m v^2 = h\nu - p_1 - p_2; \qquad (1)$$

hier bedeutet p_1 die zur Loslösung des Elektrons vom Atom und p_2 die zum Durchgang des Elektrons durch die Oberflächenschicht des Körpers erforderliche Arbeit. Bekanntlich gilt die Einsteinsche Gleichung (1) für beliebige Frequenzen von den sichtbaren bis zu den der γ-Strahlen der radioaktiven Körper.

Betrachten wir insbesondere den Photoeffekt an Metallen im Sichtbaren, so ist zu bemerken, daß die Einsteinsche Gleichung (1) nur die Maximalgeschwindigkeit der herausfliegenden Elektronen bestimmt. Tatsächlich haben die Elektronen sämtliche Geschwindigkeiten von Null bis zur maximalen. Nur eine ausführliche, möglichst genaue und unter verschiedenen Bedingungen angestellte Untersuchung der Geschwindigkeitsverteilung der Photoelektronen kann eine Erklärung dieser Geschwindigkeitsverteilung liefern.

Beim Photoeffekt im Gebiet der Röntgenstrahlen kann aus der Energie des auffallenden Lichtquants $h\nu$ und der Energie des herausfliegenden Elektrons leicht der Wert von p_1 bestimmt werden, da die Arbeit p_2 des Durchgangs durch die Oberflächenschicht stets zu vernachlässigen ist. Bei optischen Frequenzen müssen dagegen die p_2 berücksichtigt werden, weil sie von derselben Größenordnung sind wie die Energie der Lichtquanten. Dies erfordert eine der Untersuchung des Photoeffektes parallel verlaufende Messung der Kontaktpotentialdifferenzen. Nur die Gesamtheit dieser beiden Untersuchungen gibt uns die Möglichkeit, die Frage nach der Herkunft der Photoelektronen zu lösen. Letztere steht offenbar im Zusammenhang mit dem Problem der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle, denn beim gewöhnlichen Photoeffekt werden, allem Anschein nach, dieselben Elektronen abgelöst, welche die Leitfähigkeit der Metalle bedingen. In der vorliegenden Arbeit wurde eine sehr sorgfältige Untersuchung der Geschwindigkeiten der aus verschiedenen Metallen bei Bestrahlung mit monochromatischen Spektrallinien herausfliegenden Elektronen durchgeführt. Dies ermöglicht, neben einer genauen Bestimmung der Planckschen Konstanten h und der Anregungsgrenzen $h\nu_0$ für verschiedene Metalle, die oben erwähnten Fragen zu behandeln.

Dem lichtelektrischen Effekt an Metallen ist eine große Anzahl von Arbeiten gewidmet. Hierher gehören die Arbeiten von Millikan*, Ramsauer**, Becker***, Richardson und Compton**** und viele andere.

Millikan bestrahlte Na und Li mit einzelnen Spektrallinien und bestimmte nach der Methode des verzögernden elektrischen Feldes die Maximalgeschwindigkeiten der herausfliegenden Elektronen. Es gelang ihm, die Gültigkeit der Einsteinschen Gleichung (1) zu zeigen und die Plancksche Konstante h mit großer Genauigkeit zu $h = 6{,}57 \cdot 10^{-27}$ Erg. sec zu finden. Aus von diesen Versuchen unabhängigen Messungen der Kontaktpotentialdifferenzen zwischen Na oder Li einerseits und der Hilfselektrode andererseits stellte er fest, daß die Kontaktpotentialdifferenz zwischen Na und Li gleich der Differenz der Anregungsgrenzen des Photoeffekts ist. Hieraus folgerte er, daß beim Photoeffekt dem Metall seine freien Elektronen entrissen werden. Wie uns die nähere Betrachtung zeigen wird, ist aber eine solche Folgerung nicht zwingend. Bei seiner Methode hatte Millikan nicht die Möglichkeit, die Geschwindigkeitsverteilung der Photoelektronen zu beobachten, da er gegenüber dem untersuchten Metall einen Faradayschen Zylinder hatte und zwischen Metall und Zylinder ein verzögerndes elektrisches Feld anlegte. Unter diesen Verhältnissen ist das Feld so kompliziert, daß es schwierig ist, aus dem Verlauf der Kurve, Stromstärke als Funktion des verzögernden Feldes, auf die Geschwindigkeitsverteilung zu schließen.

Die Methode des verzögernden elektrischen Feldes mit einem Plattenkondensator liefert auch keine Lösung des Problems, da, in diesem Falle, wie leicht zu ersehen, nur die Verteilung der Normalkomponenten der Geschwindigkeiten ermittelt werden kann. Die Photoelektronen fliegen aber bekanntlich nach allen Richtungen.

Richardson und Compton haben zur Untersuchung der Geschwindigkeiten der Photoelektronen eine etwas abweichende Methode angewandt, welche später Becker zum Studium des lichtelektrischen Effekts bei Einwirkung der schwarzen Strahlung benutzt hat. Die innere bestrahlte Elektrode war eine kleine Platte, die äußere eine Kugel. Das Feld ist dabei ein nahezu radiales, besonders wenn die Platte klein ist. Daher liefert die Kurve Elektronenstrom-verzögerndes Feld annähernd

---

* R. A. Millikan, Phys. Rev. **7**, 355, 1916.
** C. Ramsauer, Ann. d. Phys. **45**, 1120, 1914.
*** A. Becker, ebenda **78**, 83, 1925.
**** O. W. Richardson und K. T. Compton, Phil. Mag. **24**, 575, 1912.

die Geschwindigkeitsverteilung der Photoelektronen. Doch ist es in diesem Falle schwer zu beurteilen, wieweit die in der Nähe der Platte auftretenden Abweichungen vom radialen Feld das Resultat beeinflussen. Da die Abweichungen am Orte des größten Gradienten des Feldes liegen, so können die Elektronenbahnen beträchtlich gestört werden. Außerdem wurden die Geschwindigkeiten in der genannten Arbeit von Richardson und Compton nicht genau gemessen, was schon daraus zu ersehen ist, daß die von ihnen erhaltenen Werte der Konstante von Planck zwischen 3,5 und $5{,}8 \cdot 10^{-27}$ Erg . sec schwanken.

Ramsauer benutzte zu demselben Zwecke die Ablenkung eines durch Blenden parallel gemachten Elektronenbündels im Magnetfeld. Nach dieser Methode kann die wahre Geschwindigkeitsverteilung in dem Bündel ermittelt werden, doch zieht die Einführung von Blenden eine starke Verminderung des auch ohnehin schwachen Stromes nach sich.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Methode des verzögernden elektrischen Feldes mit sphärischem Kondensator benutzt.

Methode und Versuchsanordnung. Es werde die innere Kugel eines sphärischen Kondensators mit monochromatischem Lichte von der Frequenz ν bestrahlt. Die von der Kugel losgelösten Elektronen werden sich im radialen Felde des Kondensators auf Bahnen zweiter Ordnung bewegen. Betrachten wir diejenigen Elektronen, welche die Oberfläche der inneren Kugel mit der Anfangsenergie $\frac{1}{2} m v^2$ verlassen. Bei angelegter verzögernder Potentialdifferenz V, welche der Bedingung

$$e V \geqslant \tfrac{1}{2} m v^2$$

genügt, werden sämtliche Elektronen auf die innere Kugel zurückkehren. Ihre Bahnen sind Ellipsen, deren Aphele die äußere Kugel nicht erreichen. Bei angelegter Potentialdifferenz

$$e V < \tfrac{1}{2} m v^2$$

werden die Elektronenbahnen, je nach der Richtung der Anfangsgeschwindigkeiten, zu Hyperbeln, Parabeln oder Ellipsen. Alle sich auf Hyperbeln und Parabeln bewegenden Elektronen erreichen immer die Außenkugel, ebenso wie alle diejenigen Elektronen, deren Ellipsenbahnen größere Apheldistanzen haben als der Krümmungsradius der Außenkugel. Alle übrigen Elektronen kehren zurück. Man kann zeigen*, daß beim Verhältnis der Halbmesser der Kugeln $b/a = 7{,}5$ (wie es bei

* Eine ausführliche Beschreibung der Methode siehe P. Lukirsky, ZS. f. Phys. **22**, 355, 1924.

unserer Versuchsanordnung der Fall war) bei verzögernder Potentialdifferenz

$$eV = 0{,}98 \cdot \tfrac{1}{2} m v^2$$

sämtliche Elektronen die Außenkugel erreichen, daß sie dagegen bei der Potentialdifferenz

$$eV = \tfrac{1}{2} m v^2$$

sämtlich zurückkehren. Die Kurve Stromstärke-verzögerndes Feld wird uns somit mit dieser Genauigkeit die wahre Geschwindigkeitsverteilung ergeben. Zur Bestimmung der Maximalgrenze der Geschwindigkeiten ist aber diese Methode, wie leicht zu ersehen, absolut genau.

Die Versuchsanordnung war folgende (Fig. 1): Eine von innen versilberte Glaskugel S bildete die äußere Elektrode eines sphärischen Kondensators. Eine kleine Kugel E aus dem zu untersuchenden Metall diente als innere Elektrode. Diese Kugel, die auf die Stange, welche sich mit dem Schliff aus dem Apparat herausnehmen ließ, aufgeschraubt wurde, konnte leicht ausgewechselt werden. Die Stange war zusammen mit der sie umgebenden Quarzröhre in den Schliff eingekittet. Die Quarzröhre diente zur Verbesserung der Isolation und Vermeidung der störenden Wirkung der Ladungen auf dem Glase. Der Durchmesser der äußeren Kugel war 11 cm, der der inneren 1,5 cm.

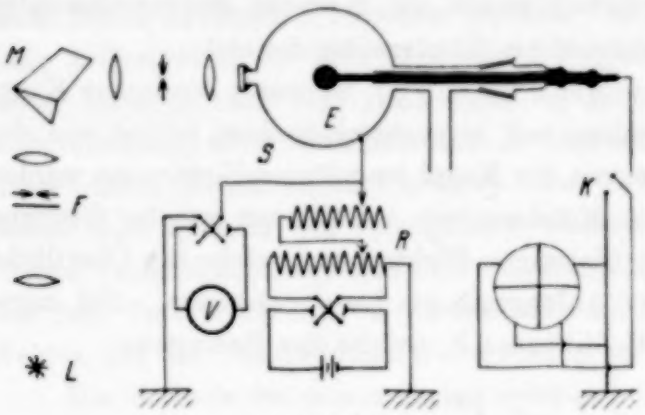


Fig. 1.

Durch eine 1 cm weite, mit einer Quarzplatte bedeckte Öffnung in der äußeren Kugelfläche wurde die innere Kugel mit einer mittels eines Quarzmonochromators M ausgesonderten Linie des Quecksilberbogens L bestrahlt. Zwischen Bogen und Monochromator wurde ein Filter F (Glimmer, Gelatine, Celluloid usw.) eingeschoben. Es wurde hauptsächlich bei großen Wellenlängen zur Vermeidung der möglichen Zerstreuung im Monochromator benutzt.

Der Apparat wurde mit hintereinander geschalteter Gaedescher Ölpumpe, Quarzdiffusionspumpe von Hanff und Buest und Langmuirscher Glaspumpe evakuiert. Zwischen der Langmuirschen Pumpe und dem Apparat befand sich eine Falle mit flüssiger Luft. Das Vakuum

wurde mit einer Induktionsspule geprüft. Die Abwesenheit von Ionisationsströmen diente zur weiteren Kontrolle.

An die äußere Kugelfläche S wurde das Potential V vom Potentiometer R angelegt. Dies Potential wurde mit einem Präzisionsvoltmeter von Hartmann & Braun mit 200 Skalenteilen/Volt gemessen. Die innere Kugel wurde mit einem Paar Quadranten eines Dolezalekschen Elektrometers verbunden. Seine Empfindlichkeit war bei 1 m Entfernung 1425 Skalenteile/Volt. Der photoelektrische Strom wurde durch Ladung des Elektrometers in einem bestimmten Zeitintervall (1,5 Min., zuweilen 2 Min.) gemessen. Die Erdung der Quadranten erfolgte mittels eines elektromagnetischen Kontaktes K. Die mittlere Stromstärke betrug etwa 10^{-13} Amp. Die Genauigkeit der Messung der Stromstärke war einige zehntel Prozent.

Alle Messungen wurden ausschließlich in der Nacht, nach Beendigung sämtlicher Arbeiten im Institut, durchgeführt, weil nur in diesem Falle ein ruhiges Brennen des Quarzbogens, welches eine streng konstante Intensität der ausgestrahlten Linien gewährleistete, erreicht werden konnte. Diese Konstanz wurde beständig durch wiederholte Messung des Photostromes geprüft. Es muß erwähnt werden, daß gar keine sogenannte „lichtelektrische Ermüdung“ beobachtet wurde, wie es ja auch bei den stationären Verhältnissen, welche durch dauerndes Pumpen vor den Messungen erreicht wurden, der Fall sein muß.

Die zu untersuchenden Metallkugeln wurden aufs sorgfältigste mechanisch bearbeitet und somit ihre Oberfläche von Oxyden und anderen Verunreinigungen befreit. Eine auf diese Weise gereinigte Kugel wurde in den Apparat eingeführt und der Apparat sofort ausgepumpt. Im weiteren Verlauf der Untersuchung verblieb die Kugel immer im Vakuum.

Messungen und Hauptresultate. Eine Kugel aus dem zu untersuchenden Metall wurde mit einer der Quecksilberlinien bestrahlt*, und es wurde der Photostrom als Funktion der angelegten Potentialdifferenz V gemessen.

Eine typische Kurve, welche für Nickel bei Bestrahlung mit der Linie 2537 Å erhalten wurde, ist in Fig. 2 wiedergegeben. Für Potentialdifferenzen $V \geqq 1{,}0$ Volt verläuft die Kurve parallel der Abszissenachse. Bei diesen Werten von V ist das Feld im Kondensator ein beschleunigendes, und der Strom ist unabhängig von V, da sämtliche Elektronen, welche

* Um die Strahlung normal zur Oberfläche einfallen zu lassen, wurde das Licht auf die Mitte der Kugel fokussiert.

das Metall verlassen, die äußere Kugel erreichen. Bei $V = V_1 = 1{,}0$ Volt beginnt die Kurve abzufallen. Hierbei werden alle solche Elektronen zurückgehalten, welche die Anfangsgeschwindigkeit Null haben. Daß die dabei angelegte Potentialdifferenz V nicht gleich Null ist, ist durch die zwischen den Elektroden wirksame Kontaktpotentialdifferenz K bedingt, welche gerade gleich der negativ genommenen Potentialdifferenz V_1 ist. Das Kontaktfeld und das angelegte Feld ergeben dabei zusammen das Feld Null. Der Wert der Potentialdifferenz $V = V_1$, bei welcher der Abfall der Kurve beginnt, bleibt für dieselbe Kugel bei Bestrahlung mit verschiedenen Spektrallinien stets erhalten. (Siehe die weiter folgenden Kurven.)

Diese Potentialdifferenz $V = V_1$ gibt uns somit den Wert für die Kontaktpotentialdifferenz K; daher wird es möglich, alle Beobachtungen

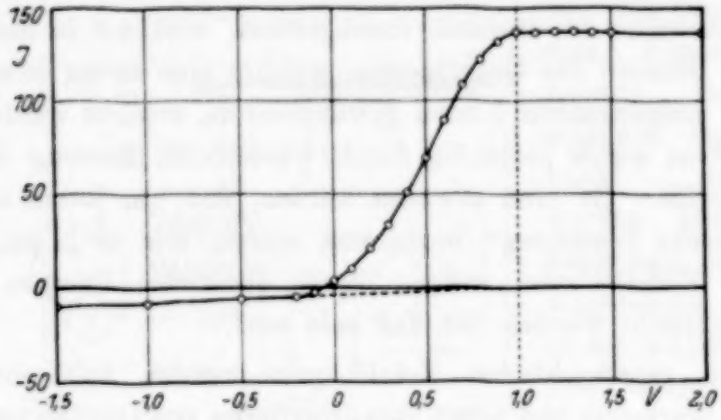


Fig. 2.

auf die Kontaktpotentialdifferenz zu korrigieren und die wahren Elektronengeschwindigkeiten zu ermitteln. Wichtig ist dabei, daß die Werte von K ein und derselben Kurve entnommen werden, während Millikan unabhängige Messungen der Kontaktpotentialdifferenz anstellen mußte; letztere verändert sich aber im allgemeinen mit der Zeit (wenn die Oberflächeneigenschaften des Metalls sich ändern, z. B. durch Adsorption von Dämpfen und Gasen, oder durch Oxydation).

Für $V < V_1$ ist das resultierende Feld ein die Elektronen verzögerndes, und je nachdem letzteres wächst, werden Elektronen mit immer größerer Anfangsgeschwindigkeit auf die Kugel zurückkehren. Endlich, wenn die tatsächliche verzögernde Potentialdifferenz den Wert $V = V_2$ erreicht, so daß

$$e(V_2 + K) = \tfrac{1}{2} m v_{max}^2 \qquad (2)$$

(V_2 = angelegte Potentialdifferenz, v_{max} = Maximalgeschwindigkeit der Elektronen) ist, so werden sämtliche aus der Metallkugel herausfliegenden Elektronen zurückgehalten. Für $V = V_2$ und für alle $V < V_2$ muß der Strom gleich Null sein. Aus Fig. 2 ist dagegen zu erkennen, daß für $V < V_2$ ein geringer Strom von entgegengesetzter Richtung, welcher nach kleineren V hin langsam wächst, vorhanden ist. Dieser Strom ist dadurch bedingt, daß ein Teil des Lichtes von der kleinen Kugel reflektiert wird und die äußere Kugel trifft. Die aus der äußeren Kugel austretenden Photoelektronen bewegen sich in beschleunigendem Felde zur kleinen Kugel.

Zur Feststellung der Abhängigkeit des Rückstromes von der angelegten Potentialdifferenz wurden besondere Kontrollmessungen ausgeführt. Die kleinere innere Kugel war in diesem Falle aus Blei, weil

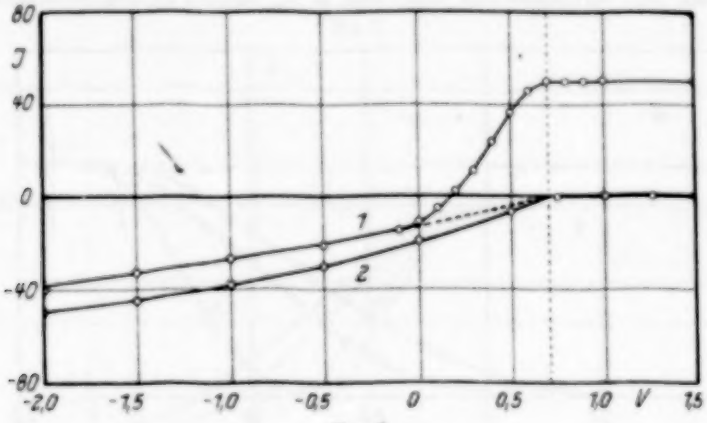


Fig. 3.

Blei eines der am wenigsten photoelektrischen Metalle ist. Der Photostrom wurde bei Bestrahlung mit $\lambda = 2302$ Å, $\lambda = 2400$ Å und $\lambda = 2537$ Å gemessen. Zunächst wurde die Kurve Photostrom - angelegte Potentialdifferenz bei normaler Bestrahlung der Kugel aufgenommen, danach wurde der Apparat verschoben, so daß die äußere Kugel diffus bestrahlt wurde, die innere aber unbestrahlt blieb, und dieselbe Kurve wieder aufgenommen. Die bei Bestrahlung mit $\lambda = 2537$ Å erhaltenen Kurven sind in Fig. 3 wiedergegeben. Die Kurve 1 entspricht der bestrahlten kleinen Kugel, Kurve 2 der diffusen Bestrahlung der äußeren Kugel. Bei 2 ist der Rückstrom größer, weil die auf die äußere Kugel auffallende Gesamtstrahlung in diesem Falle größer ist. Die Kurve 2 der Fig. 3 zeigt die Abhängigkeit des Rückstromes von der angelegten Potentialdifferenz, da der lichtelektrische Effekt von der kleinen Kugel praktisch gleich Null ist. Aus dieser Kurve ersieht man, daß für

$V = V_1$ (Feld gleich Null) der Rückstrom verschwindet. In der Tat ist die Wahrscheinlichkeit des Auftreffens der Elektronen von der äußeren Kugel auf die kleine innere Kugel ohne Feld sehr gering und steigt allmählich mit der Vergrößerung des sie beschleunigenden Feldes. Dies ergibt einen geringen, langsam anwachsenden Rückstrom.

Ähnliches wurde auch bei der Bestrahlung mit den anderen genannten Linien erhalten. Für $V = V_1$ erreicht der Rückstrom stets den Wert Null. Dies letzte Resultat erlaubt, den Rückstrom bis Null bei $V = V_1$ (Potentialdifferenz, bei welcher der Abfall der Stromkurve beginnt) zu extrapolieren und ihn von der beobachteten Kurve zu subtrahieren.

Es muß erwähnt werden, daß bei den Kontrollmessungen der Rückstrom einen außergewöhnlich hohen Wert erreichte. Bei sonstigen Messungen überstieg er nie einige Prozent des eigentlichen Photostromes. Überhaupt war der Rückstrom nur bei $\lambda < 2650$ Å zu beobachten, weil

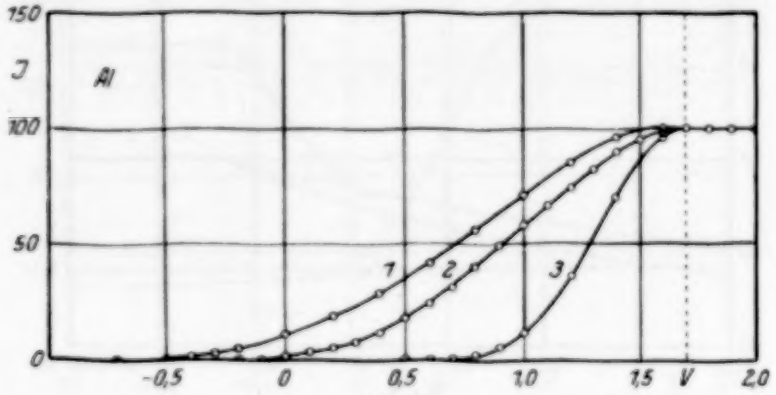


Fig. 4.

die Anregungsgrenze der äußeren Kugel nahezu $\lambda = 2650$ Å war. Bei Bestrahlung mit $\lambda > 2650$ Å war eine Korrektion überflüssig.

Es wurden die Metalle Al, Zn, Sn, Ni, Ag, Cd, Pb, Cu, Pt untersucht. Die Kurven der Fig. 4, 5, 6 und 7 entsprechen drei verschiedenen Metallen. Auf der Abszissenachse sind die angelegten Spannungen in Volt, auf der Ordinatenachse ist der Photostrom aufgetragen. Die Kurven sind auf gleichen Sättigungsstrom reduziert.

Fig. 4 enthält die für Aluminium erhaltenen Kurven: 1. bei Bestrahlung mit λ 2302 Å, 2. für λ 2537 Å, 3. für λ 3130 Å.

In Fig. 5 sind solche für Zink: 1. für λ 2302 Å, 2. für λ 2537 Å, 3. für λ 3130 Å wiedergegeben; in Fig. 6 diejenigen für Nickel: 1. für λ 2302 Å, 2. für λ 2400 Å, 3. für λ 2537 Å, 4. für λ 2653 Å; in Fig. 7 diejenigen für Kupfer: 1. für λ 2400 Å, 2. für λ 2537 Å, 3. für

λ 2653 Å. Für die übrigen genannten Metalle (Zinn, Silber, Cadmium, Blei und Platin) erhält man ähnliche Kurven.

Aus diesen Kurven ist zu ersehen, daß für ein bestimmtes Metall der Abfall der Kurve bei Bestrahlung mit verschiedenen Frequenzen stets

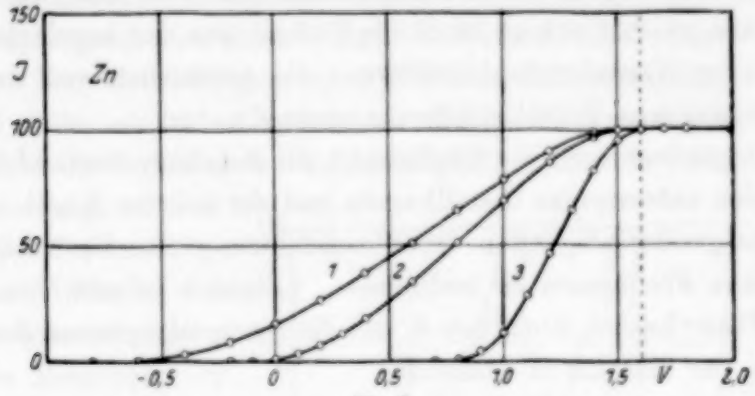


Fig. 5.

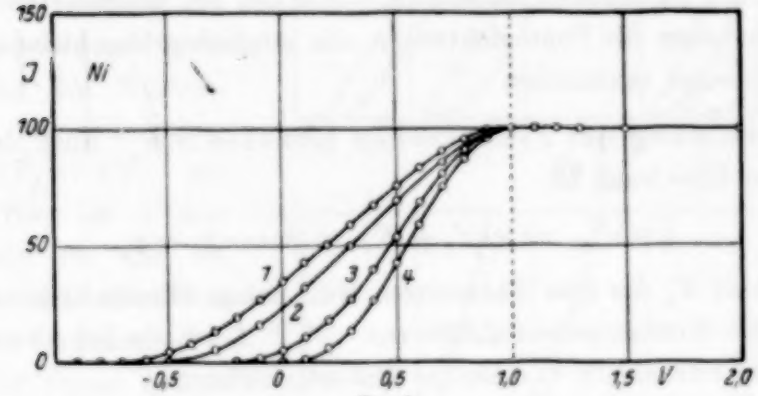


Fig. 6.

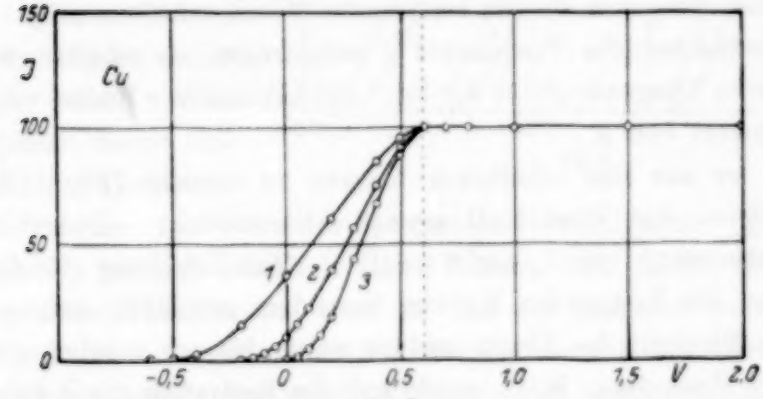


Fig. 7.

bei demselben Werte der Spannung $V = V_1$ beginnt. Das tatsächliche Feld ist dabei, wie schon erwähnt, gleich Null, und der Wert von

$V = V_1$ liefert uns direkt die Kontaktpotentialdifferenz zwischen dem untersuchten Metall und der äußeren Kugel. Der Punkt der Kurve, bei welchem der Strom gleich Null ist, entspricht der maximalen Geschwindigkeit der Elektronen. Zur Bestimmung der wahren Maximalgeschwindigkeit muß die angelegte Potentialdifferenz nicht von Null, sondern von $V = V_1$ aus gezählt werden, weil die Summe aus der angelegten Spannung und der Kontaktpotentialdifferenz die tatsächlich von den Elektronen überwundene Potentialdifferenz vorstellt.

Somit gewinnen wir die Möglichkeit, die Kontaktpotentialdifferenzen zwischen den untersuchten Metallkugeln und der äußeren Kugel und auch die Maximalgeschwindigkeiten der Photoelektronen bei Bestrahlung mit verschiedenen Freqüenzen zu bestimmen. Letzteres erlaubt, den Zahlenwert der Planckschen Konstante h und die Anregungsgrenzen des Photoeffekts $h\nu_0$ der Metalle zu ermitteln.

Der mittlere Verlauf der Kurve gibt über die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen Aufschluß. Wie aus den angeführten Kurven ersichtlich, haben die Photoelektronen alle möglichen Geschwindigkeiten, von Null bis zur maximalen.

Bestimmung der Planckschen Konstante h. Nach der Einsteinschen Gleichung ist:

$$\tfrac{1}{2} m v_{\max}^2 = e(V_2 + K) = h\nu - p_1 - p_2 \qquad (3)$$

Hier bedeutet V_2 die dem Photostrom Null entsprechende Spannung und $K = V_1$ die Kontaktpotentialdifferenz. $V_2 + K$ ist die bei Abwesenheit des Stromes tatsächlich vorhandene Potentialdifferenz.

Werden auf der Ordinatenachse die bei Bestrahlung mit Licht von verschiedener Frequenz für ein bestimmtes Metall erhaltenen $V_2 + K$, auf der Abszissenachse die Frequenzen ν aufgetragen, so erhalten wir eine Gerade, deren Tangente gleich h/e ist. Bei bekannten e finden wir daraus den Zahlenwert von h.

Doch ist aus den erhaltenen Kurven zu ersehen (Fig. 4, 5, 6, 7), daß der Strom den Wert Null asymptotisch erreicht. Daher ist eine exakte Bestimmung von V_2 nicht möglich. Zur Erhöhung der Genauigkeit wurden die Enden der Kurven besonders sorgfältig aufgenommen. Die Empfindlichkeit des Elektrometers wurde bis zur möglichen Grenze gesteigert. Besonderer Wert wurde auf die Bestrahlung mit tatsächlich monochromatischem Lichte gelegt. Der Spalt des Monochromators wurde deshalb nie mehr als bis zu 0,2 bis 0,3 mm erweitert, und es wurden sorgfältig solche Filter ausgesucht, welche jedes zerstreute Licht von kürzerer

Wellenlänge absorbierten. Die genaue Bestimmung der Enden der Kurven wurde mit sämtlichen untersuchten Metallen durchgeführt, in einigen Fällen wurden besondere Präzisionsmessungen angestellt. Als Beispiel sind in Fig. 8 die für Aluminium bei Bestrahlung mit $\lambda = 2534{,}77$ Å, 2653,66 Å, 2967,28 Å, 3021,50 Å und 3125,66 Å, in Fig. 9 die für Zink bei Bestrahlung mit $\lambda = 2534{,}77$ Å, 2653,66 Å, 2967,28 Å und 3125,66 Å erhaltenen Kurven wiedergegeben. Wie man sieht, verlaufen die Kurven jetzt viel steiler als früher, doch ist eine genaue Bestimmung der Werte V_2, bei welchen die Stromkurve die Abszissenachse schneidet, auch in diesem Falle schwierig. Daher wurde eine Gesetzmäßigkeit im Verlauf der Kurve ausgenutzt, welche bei allen Messungen zu finden war. Es wurde festgestellt, daß der Photostrom in genügender Nähe des Kurvenendes der Gleichung $i = A(V_2 - V)^2$ genügt. Hier ist A eine Konstante für die betreffende Kurve. Wird auf der Ordinatenachse nicht der Strom i, sondern $\sqrt{i}$ aufgetragen, so erhält man Gerade, welche in Fig. 8 und 9 punktiert sind. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der Abszissenachse liefert uns den Wert der Maximalgeschwindigkeit. Eine solche Extrapolation bedingt natürlich einen Fehler, doch dürfte dieser unter den gegebenen Verhältnissen wohl bis auf ein Minimum herabgedrückt sein. Es ist aber auch möglich, daß die Kurven sich der Abszissenachse asymptotisch nähern. Das würde z. B. der Fall sein, wenn die Wärmegeschwindigkeiten der Elektronen sich den durch die auffallenden Quanten bedingten Geschwindigkeiten überlagern. Doch würde dies bei der zur Bestimmung der Konstante h erforderlichen Extrapolation zwar einen

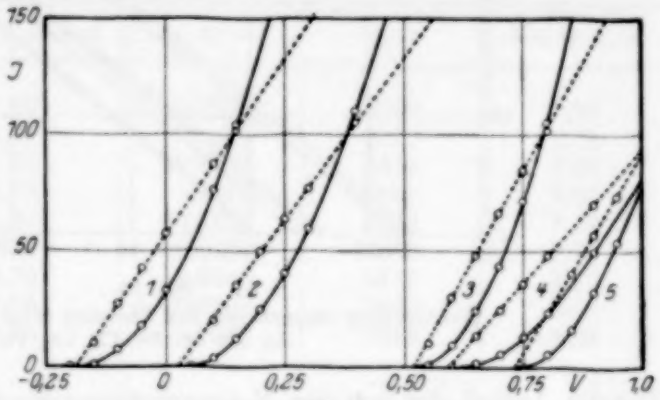


Fig. 8.

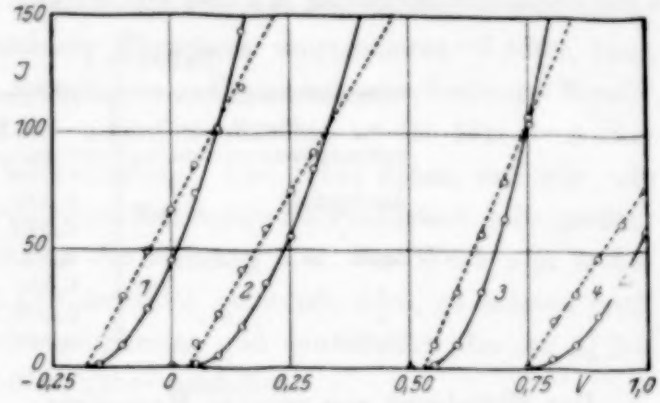


Fig. 9.

geringen Fehler bedingen, doch nicht die Bestimmung prinzipiell unmöglich machen, weil die Wärmegeschwindigkeiten klein sind im Vergleich zu den Geschwindigkeiten der Photoelektronen und ein ausgesprochenes Maximum aufweisen.

Die Werte der nach dieser Methode ermittelten Maximalgeschwindigkeiten sind in Fig. 10 als Funktion der Frequenz V aufgetragen. In

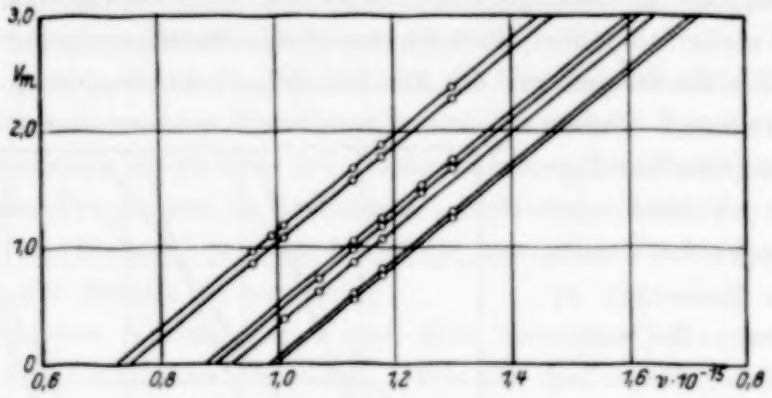


Fig. 10.
Die Geraden entsprechen den Metallen (von links gerechnet): Al, Zn, Sn, Ni, Cd, Cu, Pt.

Tabelle 1 sind die aus der Neigung dieser Kurven erhaltenen Werte von h für besonders sorgfältig untersuchte Metalle zusammengestellt.

Tabelle 1.

Metall	h in Erg . sec
Aluminium	$6{,}539 \cdot 10^{-27}$
„	$6{,}542 \cdot 10^{-27}$
Zink	$6{,}540 \cdot 10^{-27}$
„	$6{,}556 \cdot 10^{-27}$
„	$6{,}536 \cdot 10^{-27}$
Nickel	$6{,}546 \cdot 10^{-27}$

Der Mittelwert aus unseren Messungen:

$$h = 6{,}543 \cdot 10^{-27} \text{ Erg . sec},$$

stimmt mit dem aus optischen Angaben ermittelten Wert

$$h = 6{,}545 \cdot 10^{-27} \text{ Erg . sec}$$

vollständig überein. Doch muß erwähnt werden, daß die Genauigkeit unserer Bestimmung der Konstante h 0,1 bis 0,2 % ist.

Bestimmung der Anregungsgrenzen. Der Schnittpunkt der Geraden der Fig. 10 mit der Abszissenachse liefert die Frequenz ν_0, bei welcher die Maximalgeschwindigkeit gleich Null ist. Für $\nu < \nu_0$ ist

kein Photoeffekt zu beobachten. Nach der Einsteinschen Gleichung (3) erhält man diese Frequenz, wenn man $V_2 + K = 0$ setzt, d. h.

$$h\nu_0 = p_1 + p_2. \tag{4}$$

Die Einsteinsche Gleichung (3) kann also folgendermaßen hingeschrieben werden:

$$e(V_2 + K) = \tfrac{1}{2} m v_{max}^2 = h\nu - h\nu_0. \tag{4'}$$

In Tabelle 2 sind die so erhaltenen Werte für verschiedene Metalle zusammengestellt.

Tabelle 2.

Metall	$V_1 = K$ in Volt	$\nu_0 . 10^{-15}$	λ_0 Å	$h\nu_0$ in Volt
Al	1,70	0,7256	4132	2,98
Zn	1,60	0,7478	4009	3,08
Sn	1,05	0,8790	3411	3,62
Ni	1,00	0,8912	3364	3,67
Ag	1,00	0,8912	3364	3,67
Cd	0,92	0,9080	3302	3,73
Pb	0,70	0,9640	3110	3,97
Cu	0,60	0,9883	3033	4,07
Pt	0,60	0,9932	3018	4,09

K bedeutet die Kontaktpotentialdifferenz zwischen dem untersuchten Metall und der äußeren Kugel. Die von uns erhaltenen Werte für λ_0 sind gegenüber den von anderen Forschern angegebenen Werten nach größeren Wellenlängen hin verschoben. Wenn bei verschiedenen Metallproben die λ_0 auch verschieden ausfallen müssen, so ist hier doch eine systematische Abweichung festzustellen. Das rührt daher, daß wir, wie oben erwähnt, bemüht waren, die Maximalgeschwindigkeit mit größter Sorgfalt zu bestimmen. Wenn die Neigung der den Wert von h bestimmenden Geraden dabei nicht merklich geändert wird, so müssen doch die Werte der Maximalgeschwindigkeiten und somit auch die der λ_0 bei größerer Genauigkeit zweifellos höher ausfallen.

Aus den Kontaktpotentialdifferenzen K zwischen den untersuchten Metallen und der äußeren Kugel kann durch Differenzbildung die Kontaktpotentialdifferenz $K_{1,2}$ zwischen zwei beliebigen Metallen 1 und 2 ermittelt werden.

Der Vergleich der so gefundenen Kontaktpotentialdifferenzen $K_{1,2}$ mit der Differenz der Anregungsenergien $h\nu_1$ und $h\nu_2$ zeigt, daß stets bis auf hundertstel Volt genau die Gleichung

$$h\nu_1 - h\nu_2 = e K_{1,2} \tag{5}$$

erfüllt ist.

Die Richtigkeit dieser Gleichung kann noch folgendermaßen kontrolliert werden. Die für ein und dieselbe Wellenlänge beobachteten, den Maximalgeschwindigkeiten entsprechenden Potentiale V_2 und V_2' müssen bei allen Metallen gleich sein. Aus den für zwei Metalle gültigen Gleichungen

$$e(V_2 + K_1) = h\nu - h\nu_1,$$
$$e(V_2' + K_2) = h\nu - h\nu_2$$

erhält man, da

$$K_{1,2} = K_1 - K_2$$

ist, $$e(V_2 - V_2') + eK_{1,2} = h\nu_2 - h\nu_1,$$

und gemäß (5)

$$V_2 - V_2' = 0.$$

In Tabelle 3 sind die Kontaktpotentialdifferenzen $K_{1,2}$ zwischen Al und den anderen untersuchten Metallen und die entsprechenden Differenzen der Anregungsgrenzen $h\nu_i - h\nu_k$ zusammengestellt.

Tabelle 3.

Metalle	$K_{i,k}$ in Volt	$h\nu_i - h\nu_k$ in Volt
Zn — Al	0,10	0,10
Sn — Al	0,65	0,64
Ni — Al	0,70	0,69
Ag — Al	0,70	0,69
Cd — Al	0,78	0,75
Pb — Al	1,00	0,99
Cu — Al	1,10	1,09
Pt — Al	1,10	1,11

Über die Bindung der Elektronen. Werden zwei Metalle, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß die zur Auslösung des Elektrons aus den betreffenden Metallen erforderliche Arbeit gleich φ_1 bzw. φ_2 ist, in Berührung gebracht, so bildet sich zwischen den freien Enden der Metalle die Potentialdifferenz

$$K_{1,2} = \frac{\varphi_1}{e} - \frac{\varphi_2}{e} \qquad (6)$$

aus. Diese Potentialdifferenz wird dadurch hervorgerufen, daß die Elektronen bei Berührung der Metalle aus dem Metall mit kleinerem φ in das mit größerem φ zu wandern beginnen. Eine solche Wanderung wird stets stattfinden, unabhängig von der Natur der diese Arbeit bedingenden Kräfte. Wir vernachlässigen hierbei die durch Diffusion hervorgerufene Potentialdifferenz, welche ihren Sitz an der Berührungsstelle hat und die Peltierwärme bedingt. Doch ist die Peltier-Potentialdifferenz von der

Größenordnung von $\frac{1}{100}$ oder $\frac{1}{1000}$ Volt, so daß diese Vernachlässigung gegenüber der Kontaktpotentialdifferenz vollauf gerechtfertigt ist. Die strenge Formel würde lauten:

$$K_{1,2} = \frac{\varphi_1}{e} - \frac{\varphi_2}{e} + \pi_{1,2}, \tag{6'}$$

wobei $\pi_{1,2}$ die Peltier-Potentialdifferenz bedeutet. Die Anregungsgrenze des lichtelektrischen Effekts $h\nu_0$ bestimmt gerade die Ablösearbeit des Elektrons aus dem Metall. Doch ist dies nur richtig, wenn beim Photoeffekt die nämlichen Elektronen, deren Wanderung das Auftreten der Kontaktpotentialdifferenz bedingt, d. h. die sogenannten Leitfähigkeitselektronen, dem Metall entrissen werden. Würden die Träger des Photoeffekts stärker gebundene Elektronen als die Leitfähigkeitselektronen sein, so wäre $h\nu_0$ größer als φ, und Gleichung (5) würde nicht zutreffen, wie z. B. bei der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen. Die experimentelle Bestätigung der Gleichung (5) führt somit zu dem unvermeidlichen Schluß, daß beim lichtelektrischen Effekt im Bereiche der „optischen" Wellenlängen dem Metall dieselben Elektronen entrissen werden, welche dessen Leitfähigkeit bedingen. Doch ist es nicht möglich, aus Gleichung (5) auf die Natur dieser Elektronen zu schließen, d. h. zu entscheiden, ob sie frei oder gebunden sind.

Wir betrachten die beiden Möglichkeiten: Sind die Elektronen frei und dürfen sie im Metall wie Gasteilchen behandelt werden (Theorie von Drude-Riecke-Lorentz), so tritt an der Berührungsstelle zweier Metalle die Diffusionspotentialdifferenz

$$\pi_{1,2} = \frac{kT}{e} \lg \frac{n_1}{n_2}$$

auf; hierbei bedeuten n_1 und n_2 die Konzentrationen der freien Elektronen in den beiden Metallen. Diese Potentialdifferenz muß von der Größerordnung des hundertstel Volt sein und bedingt die Peltierwärme. Zur Erklärung der Kontaktpotentialdifferenz von der Größenordnung einiger Volt gibt es mehrere Theorien. Die Kontaktpotentialdifferenz kann z. B. durch eine an der freien Oberfläche des Metalls auftretende Doppelschicht (Richardson*) hervorgerufen werden, sei es, daß die Doppelschicht durch die aus der Oberfläche des Metalls heraustretenden Elektronenbahnen (Frenkel**) oder durch eine adsorbierte Elektronenschicht bedingt ist. Endlich kann die Kontaktpotentialdifferenz dadurch

* O. W. Richardson, Phil. Mag. **23**, 278, 1912.
** J. Frenkel, ebenda **33**, 297, 1917.

hervorgerufen werden, daß die Elektronen die in ihrer Nähe befindlichen Atome polarisieren und beim Durchgang durch die Oberfläche des Metalls im Felde der von ihnen erzeugten Dipole Arbeit zu leisten haben („Image effect" nach Langmuir*). Doch ist, wie es aus der allgemeinen Betrachtung hervorgeht, in allen diesen Fällen, unabhängig von der Natur der Arbeiten φ_1 und φ_2, die Kontaktpotentialdifferenz $K_{1,2}$

$$K_{1,2} = \frac{\varphi_1}{e} - \frac{\varphi_2}{e} + \pi_{1,2}$$

und bis auf die kleine Größe $\pi_{1,2}$ gleich $(h\nu_1 - h\nu_2)\frac{1}{e}$. Wenn wir voraussetzen, wie es Frenkel** in seiner Theorie tut, daß die Leitfähigkeit durch die Valenzelektronen der Metalle bedingt ist, welche bei ihrer Bewegung auf ihren Atombahnen von dem einen zum anderen Atom wandern können, so ist die Ablösearbeit aus dem Metall des Elektrons

$$\varphi_1 = h\nu_1 = p_1 + S_1;$$

hierbei bedeutet p_1 die Arbeit, welche zum Durchgang durch die Oberflächenschicht, und S_1 diejenige, welche zur Entfernung des Elektrons aus dem Atom an die Stelle des Metalls erforderlich ist, wo das mittlere Feld verschwindet. Die Differenz der Arbeiten ist

$$h\nu_1 - h\nu_2 = (p_1 + S_1) - (p_2 + S_2). \tag{7}$$

Es ist aber leicht zu ersehen, daß die durch dieselben Leitfähigkeitselektronen hergestellte Kontaktpotentialdifferenz, bis auf die Größen $\pi_{1,2}$, auch den Wert

$$eK_{1,2} = (p_1 + S_1) - (p_2 + S_2) \tag{8}$$

hat.

Daher bleibt die Gleichung $h\nu_1 - h\nu_2 = eK_{1,2}$ stets bestehen. Über die Natur der Elektronen und die Stärke ihrer Bindung ist aber keine Aussage möglich. Zugleich bleibt die Frage nach dem Sitz des Kontaktpotentialsprunges unentschieden. Je nach der Natur der Ablösearbeit des Elektrons liegt der Voltasche Potentialsprung entweder an der Berührungsstelle der Metalle oder an ihren freien Oberflächen. Ersteres ist nach der Theorie von Langmuir, letzteres nach der der Doppelschichten der Fall***. Weder die Beziehung (5) noch alle anderen bekannten Beziehungen und Beobachtungen der Kontaktpotentialdifferenz

* I. Langmuir, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **29**, 125.

** J. Frenkel, ZS. f. Phys. **29**, 214, 1924.

*** Die Peltierwärme ist immer nur durch den Diffusionsanteil des Potentialsprunges bedingt. Der Voltasche Potentialsprung an der Berührungsstelle der Metalle ruft (nach der Theorie von Langmuir) keine Wärmewirkung hervor.

erlauben einen diesbezüglichen Schluß, da, wie die eine, so auch die andere Voraussetzung zu demselben Ergebnis führt.

Jedoch bestimmt der Wert von $h\nu_0$ die mögliche obere Grenze der Bindung der Elektronen im Metall, falls eine solche überhaupt existiert. Dies steht in scharfem Gegensatz zu der Theorie von Frenkel, nach welcher die Bindung der Elektronen im Innern des Metalls größer ist als die eines einzelnen Atoms desselben Metalls. Die Anregungsgrenzen sind aber, wie deren Vergleich mit der Ionisierungsspannung der Metalldämpfe lehrt, immer kleiner und betragen häufig weniger als die Hälfte der Ionisierungsspannung. Die Bindungsenergie kann keinesfalls den Wert von $h\nu_0$ übersteigen.

Die Schwierigkeiten, welche der klassischen Theorie der Leitfähigkeit (Drude-Riecke-Lorentz) bei der Erklärung der spezifischen Wärmen der Metalle entgegentraten, werden nach der Theorie von Sommerfeld* behoben. Man darf auch nicht die ansehnliche Gesamtheit der Erscheinungen vergessen, welche die klassische Theorie mit Leichtigkeit erklärt. Doch läßt einiges vermuten, daß eine nicht zu kleine Bindung der Elektronen im Metall doch vorhanden ist. Der lichtelektrische Effekt findet im allgemeinen, wie im optischen, so auch im kurzwelligen Gebiet, immer bei kleinem Verhältnis $\frac{h\nu}{S}$ statt. Bei großem Verhältnis wird der Comptoneffekt beobachtet. Eine solche Schlußweise würde allerdings eine Verallgemeinerung einer bei großen Frequenzen erwiesenen Gesetzmäßigkeit auf kleine Frequenzen bedeuten.

Die Geschwindigkeitsverteilung der Photoelektronen. Wie erwähnt, haben die bei Bestrahlung mit einzelnen Spektrallinien dem Metall entrissenen Photoelektronen sämtliche Geschwindigkeiten, welche zwischen Null und der durch Gleichung (1) bestimmten maximalen liegen. In Fig. 11, 12 und 13 ist die Geschwindigkeitsverteilung, welche aus den Kurven Photostrom-verzögernde Potentialdifferenz durch Differentiation gewonnen ist, wiedergegeben. Alle diese Kurven sind auf die gleiche Elektronenzahl, d. h. auf denselben Sättigungsstrom und die gleichen Maximalgeschwindigkeiten reduziert. Fig. 11 enthält die Geschwindigkeitsverteilung für Aluminium: 1. bei λ 2302 Å, 2. bei λ 2537 Å, 3. bei λ 3130 Å; Fig. 12 diejenige für Zink: 1. bei λ 2302 Å, 2. bei λ 2537 Å, 3. bei λ 3130 Å, und Fig. 13 diejenige für Kupfer: 1. bei λ 2400 Å, 2. bei λ 2537 Å und 3. bei λ 2653 Å.

---

* A. Sommerfeld, Naturwiss. 15, 825, 1927, Nr. 41.

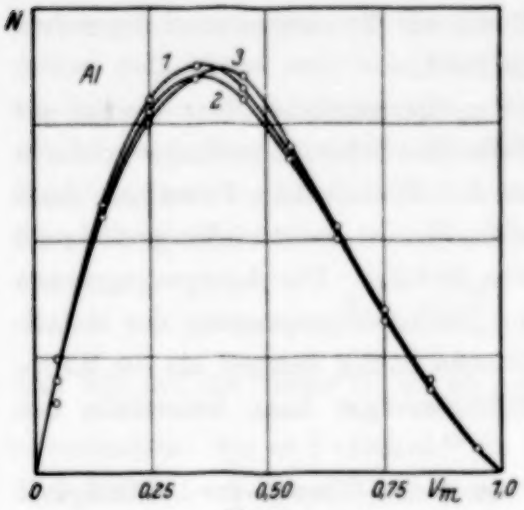


Fig. 11.

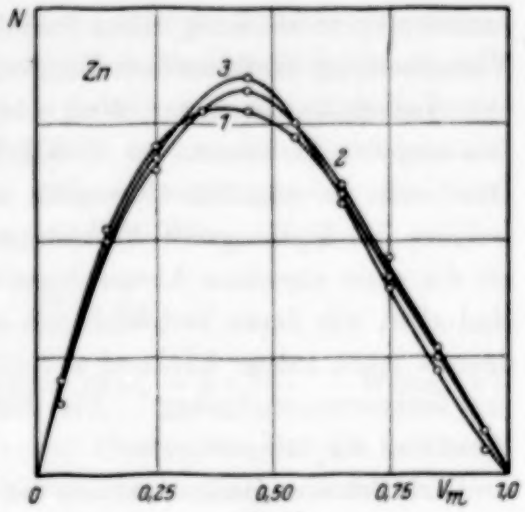


Fig. 12.

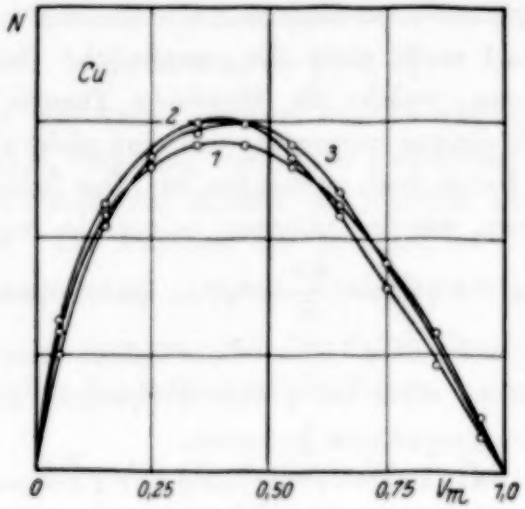


Fig. 13.

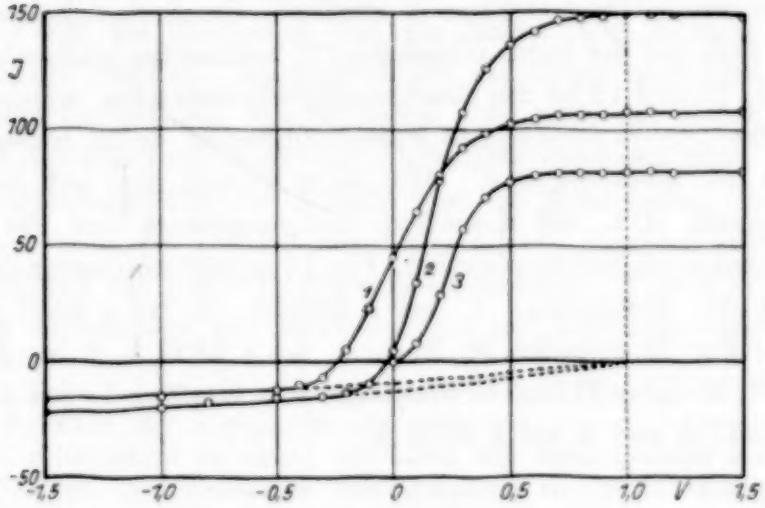


Fig. 14.

Aus diesen Kurven ist zu ersehen, daß die wahrscheinlichste Geschwindigkeit etwa bei der halben Maximalgeschwindigkeit liegt. Die Geschwindigkeitsverteilung selbst ist bei demselben Metall von der Frequenz der auffallenden Strahlung wenig abhängig. Doch ist sie bei verschiedenen Metallen etwas verschieden, und man darf nicht, wie es Ramsauer* tut, behaupten, daß die durch V/V_{max} ausgedrückte Geschwindigkeitsverteilung vom Metall unabhängig ist.

Die Anwesenheit von Elektronen mit beliebigen Geschwindigkeiten beim Photoeffekt kann ihre Ursache darin haben, daß entweder verschiedene Elektronen im Metall, nachdem sie von den auffallenden Quanten die gleiche Energie aufgenommen haben, bei Zusammenstößen mit Metallatomen einen verschiedenen Anteil dieser Energie einbüßen (ähnlich der Joule schen Wärme bei der Leitfähigkeit), oder daß die Bindung der einzelnen Elektronen verschieden ist, d. h. daß ihre Auslösung aus dem Atomverbande nicht immer gleiche Arbeit erfordert.

Um dieser Frage näherzutreten, wurden Beobachtungen des Photoeffekts an dünnen halbdurchsichtigen Metallschichten angestellt. Glaskugeln von 1,5 cm Durchmesser wurden durch Kathodenzerstäubung unter vollkommen gleichen Bedingungen mit dünnen Schichten verschiedener Metalle von 10^{-6} cm bis zu gänzlich undurchsichtigen Schichten bedeckt. Die Zerstäubung wurde liebenswürdigerweise von J. Maslakowez besorgt.

In Fig. 14 sind die Kurven Photostrom-verzögerndes Feld wiedergegeben, welche bei Bestrahlung einer Silberschicht von etwa 10^{-6} cm Dicke mit: 1. λ 2400 Å, 2. λ 2537 Å, 3. λ 2653 Å gewonnen wurden. Die Kurven zeigen einen ganz anderen Verlauf wie bei massivem Silber: für kleine Felder sind die Kurven flacher, d. h. die Anzahl der Elektronen mit geringer Geschwindigkeit hat sich vermindert. Die Kontaktpotentialdifferenz K und die Anregungsgrenze $h\nu_0$ bleiben dagegen dieselben ($K = 1{,}0$ Volt, $h\nu_0 = 3{,}67$ Volt). Da die Kurven für kleine Felder, insbesondere für kleine λ, beinahe der Abszissenachse parallel verlaufen, so ist eine Bestimmung der $V = V_1 = K$ aus dem Beginn des Abfalls der Kurve unmöglich. Die beste Möglichkeit zur Bestimmung der Kontaktpotentialdifferenz $K = V_1$ bietet in diesem Falle der Rückstrom von der äußeren Kugel, welcher, wie wir gesehen haben, verschwindet, wenn das tatsächliche Feld den Wert Null erreicht.

---

* l. c.

Fig. 15 enthält die auf die gleiche Elektronenzahl und gleiche Maximalgeschwindigkeit reduzierte Geschwindigkeitsverteilung. Die Kurven sind durch Differentiation der aus den Kurven der Fig. 14 nach Eliminierung des Rückstromes erhaltenen Kurven gewonnen. Kurve 1 entspricht λ 2400 Å, 2 2537 Å, 3 2653 Å. Die Kurven zeigen, daß beim Photoeffekt von dünnen Schichten kleine Elektronengeschwindigkeiten ausbleiben. Außerdem rückt die wahrscheinlichste Geschwindigkeit mit Vergrößerung der Wellenlänge näher an die maximale heran.

Aus Fig. 16 ist die Abhängigkeit der Geschwindigkeitsverteilung von der Schichtdicke zu ersehen. Die Kurven entsprechen der Be-

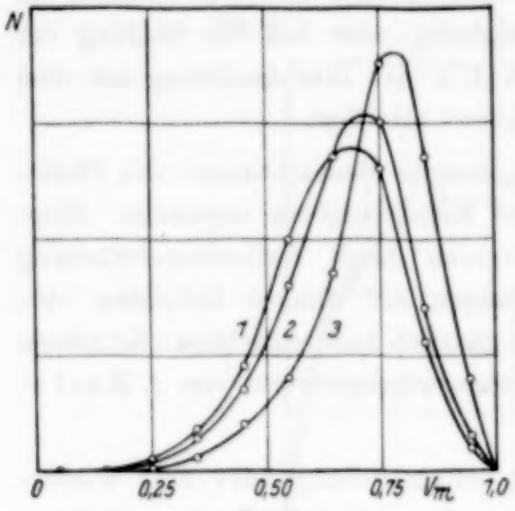


Fig. 15.

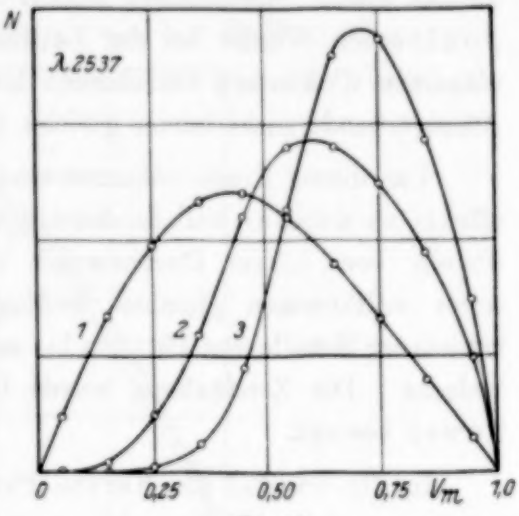


Fig. 16.

strahlung von dünnen Silberschichten mit λ 2537 Å: Kurve 3 einer Schicht von der Größenordnung 10^{-6} cm; 2 einer dreimal dickeren und 1 einer dicken undurchsichtigen Schicht. Die Kontaktpotentialdifferenz und die Anregungsgrenze sind in sämtlichen Fällen dieselben, die Geschwindigkeitsverteilung ist aber eine ganz andere. Je dünner die Schicht, um so unsymmetrischer wird die Kurve, um so schwächer besetzt ist das Gebiet der kleinen Geschwindigkeiten, um so näher rückt die wahrscheinlichste Geschwindigkeit an die maximale, um so „monochromatischer" werden die Elektronengeschwindigkeiten.

Ganz ähnliche Ergebnisse lieferte die Bestrahlung derselben Silberschichten mit anderen Wellenlängen und die Untersuchung dünner Platinschichten von etwa 10^{-6} cm bis zu gänzlich undurchsichtigen.

Wir gelangen somit zu dem Schluß, daß die Photoelektronen einen Teil der von ihnen aufgenommenen Energie beim Durchgang durch das Innere des Metalls verlieren.

Diese Versuche zeigen, daß schon bei einer Schichtdicke von 10^{-6} cm die Kontakteigenschaften der Metalle vollständig definiert sind, die Kontaktpotentialdifferenzen sind bei allen Schichten einander gleich, und gleich der Kontaktpotentialdifferenz des massiven Metalls. Doch sind die Austrittsbedingungen für die Elektronen verschieden. Das Licht dringt in eine größere Tiefe als 10^{-6} cm. Die aus dieser größeren Tiefe losgelösten Elektronen haben hauptsächlich die geringen Geschwindigkeiten, welche bei dünnen Schichten ausbleiben. Man kann somit behaupten, daß die Photoelektronen auch in einer Tiefe $> 10^{-6}$ cm abgelöst werden, weil die Geschwindigkeitsverteilung bei dieser Schichtdicke schon eine ganz andere ist als beim massiven Metall.

Es wurden auch Versuche mit auf ein anderes Metall aufgetragenen dünnen Metallschichten ausgeführt. In Fig. 17, Kurve 1, ist die Geschwindigkeitsverteilung wiedergegeben, welche man bei einer mit einer dünnen Platinschicht ($< 10^{-6}$ cm) bedeckten Aluminiumkugel bei Bestrahlung mit λ 2537 Å erhält. Zum Vergleich ist außerdem in Kurve 2 die Geschwindigkeitsverteilung bei Bestrahlung mit derselben Wellenlänge für eine dicke undurchsichtige Platinschicht, und in Kurve 3 diejenige für eine auf Glas zerstäubte dünne Platinschicht (10^{-6} cm) wiedergegeben.

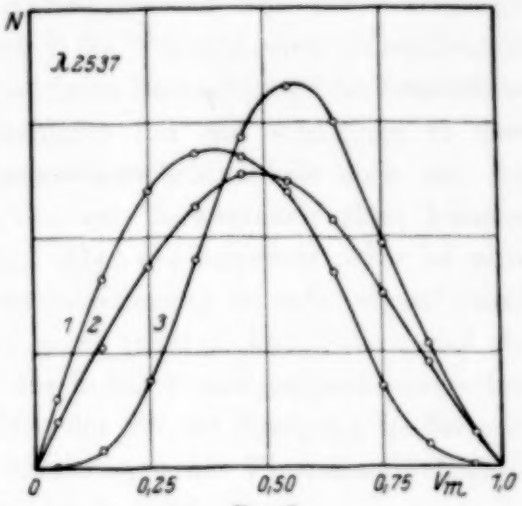


Fig. 17.

Die Kurven sind auf die gleiche Elektronenzahl reduziert. Die Anregungsgrenzen und die Kontaktpotentialdifferenzen sind in allen Fällen die gleichen ($K = 0{,}60$ Volt, $h\nu_0 = 4{,}09$ Volt, die Kathodenzerstäubung erfolgte in allen drei Fällen unter identischen Verhältnissen), die Geschwindigkeitsverteilung ist aber verschieden.

Im Falle einer dünnen Platinschicht auf Glas (Kurve 3) gibt es, wie gesagt, keine Elektronen mit geringer Geschwindigkeit. Bei einer dünnen Platinschicht auf Aluminium (Kurve 1) ist dagegen die Anzahl der Elektronen geringer Geschwindigkeit nicht nur nicht kleiner als bei einer dicken

Platinschicht (Kurve 2), sondern sogar größer (das Maximum ist nach kleinen Geschwindigkeiten hin verschoben). Bei den beiden dünnen Platinschichten ist die Anzahl und die Geschwindigkeitsverteilung der der Platinschicht entrissenen Elektronen dieselbe. Doch kommen, wenn die Platinschicht auf Aluminium zerstäubt ist, die Photoelektronen von Aluminium hinzu. Der Gesamtstrom wird viel größer, die Elektronengeschwindigkeiten sind aber klein, weil die vom Aluminium abgelösten Elektronen durch die Platinschicht hindurch wandern müssen. Da Aluminium stärker lichtelektrisch ist als Platin, so fällt die größte Zahl der Photoelektronen auf Aluminium, welche, wie gesagt, geringe Geschwindigkeiten haben.

Ähnliche Ergebnisse lieferte die Bestrahlung derselben drei Platinschichten mit λ 2302 Å.

Alle hier beschriebenen Versuche und die Diskussion betreffen nur den sogenannten normalen lichtelektrischen Effekt.

Leningrad, Staatl. Phys.-Techn. Institut, Dezember 1927.

Über die Intensitätsänderung der Quecksilberlinien unter verschiedenen Entladungsbedingungen.

Von **Takeo Hori**, z. Z. in Tübingen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Februar 1928.)

Eine Vergleichung der unter verschiedenen Bedingungen aufgenommenen Quecksilberspektrogramme ermöglicht qualitativ zu zeigen, daß die Ausbeute an Licht für jede einzelne Spektrallinie in großem Maße abhängig von der Voltgeschwindigkeit ist, und daraus zu entnehmen, daß die die maximale Ausbeute erzeugende Geschwindigkeit je nach der Quantenzahl n, l, s, j mehr oder weniger weit entfernt von der kritischen Spannung liegen müsse.

In der vorliegenden Arbeit sind Intensitätsänderungen von Quecksilberbogenlinien durch verschiedene Entladungsbedingungen mitgeteilt und eine mögliche Deutung für die beobachtete Intensitätsanomalie gegeben. In der Diskussion der Ergebnisse wurde eine theoretische Forderung angenommen, daß die Intensität einer Spektrallinie durch das Produkt von der Anzahl der Atome im Anfangszustand und der Übergangswahrscheinlichkeit gegeben ist, wobei die Übergangswahrscheinlichkeit eine feste Atomeigenschaft ist. Die Woodsche Beobachtung* der Intensitätsänderung von Quecksilberfluoreszenzlinien hat uns allerdings zu dem Verdacht veranlaßt, ob die Übergangswahrscheinlichkeit noch von der Vorgeschichte der Erregung oder von der Anwesenheit eines fremden Gases sich würde beeinflussen lassen. Aber der Nachweis dafür ist wohl noch nicht begründet, denn die Versuchsbedingung ist dabei einmal durch die Selbstabsorption, zweitens aber auch dadurch kompliziert, daß die Absorptionslinie im Resonanzgefäß durch den Fremdgasdruck verbreitert wird und infolgedessen die Intensität der für die Erregung in Betracht kommenden Primärstrahlung und damit auch die Fluoreszenzhelligkeit in verschiedenem Maße vermehrt werden kann**.

Es liegt noch ein Versuch von Eskeland*** vor, die Beeinflußbarkeit der Übergangswahrscheinlichkeit von den Anregungs- und Dampfbedingungen experimentell zu prüfen. Für das sichtbare Triplett, dessen Intensitätsverhältnisse von ihm untersucht worden sind, handelt es sich aber um die Übergänge von demselben Anfangsniveau zu den $2\,^3P_1$-Niveaus,

* R. W. Wood, Proc. Roy. Soc. (A) **106**, 679, 1924; Phil. Mag. (6) **50**, 774, 1925; ebenda (7) **4**, 466, 1927.

** Vgl. Handb. d. Phys. XXIII, S. 513 (Kap. von P. Pringsheim).

*** S. Eskeland, Phys. ZS. **28**, 89, 1927. (Diese Notiz erschien, als die vorliegende Untersuchung schon begonnen war.)

so daß dabei die Absorption durch die metastabilen Zustände $2\,^3P_0$ und $2\,^3P_2$ eine Rolle spielt, während wir hauptsächlich Übergänge von verschiedenen Ausgangsniveaus (^3D_i, ^1D) nach dem gleichen Endniveau $2\,^3P_0$ oder $2\,^3P_1$ oder $2\,^3P_2$ vergleichen. Aus seinem Versuch ist also vorerst nichts über die Übergangswahrscheinlichkeit herauszulesen. Es scheint mir also immer noch vernünftig, die Richtigkeit der obigen theoretischen Forderung so lange anzunehmen, bis wir zu einem eindeutigen Widerspruch kommen.

Experimenteller Teil. Um das Verhalten der Linienintensität bei verschiedenen Entladungsbedingungen zu beurteilen, wurden die folgenden Entladungsformen benutzt:

A. Senkrechte Bogenlampe, ungekühlt (Fig. 1). Betriebsspannung 220 Volt; Stromstärke 5 A.

B. Senkrechte Bogenlampe, gekühlt. Das Rohr wurde von dem von oben laufenden Wasserstrom auf allen Seiten gleichmäßig gekühlt. Es leuchtet dabei in dem unteren Teile des Rohres (Fig. 1, U) wegen der unvollständigen Kühlung ebenso hell wie bei der heißen Lampe, der obere Teil dagegen leuchtet bedeutend schwächer und sieht fast blau aus (das sieht man am deutlichsten durch einen Spalt). Die Bedingung in diesem schwach leuchtenden Teil wird unten einfach B. genannt.

C. Momentane Entzündung. Durch Hebung und Senkung eines Endes einer gewöhnlichen horizontalen Hg-Bogenlampe wurde das Leuchten nur momentan gezündet. Dabei war die Betriebsspannung natürlich so niedrig gehalten, daß keine dauernde Entladung eintrat. (Bedingung C.)

D. Momentane Entzündung in anderer Form. Hier wurde die momentane Entzündung mechanisch so getrieben, daß das Leuchten an derselben Stelle eines Rohres (Fig. 2) unter sauberer Bedingung stattfand. Eine Quecksilbersäule, die durch einen Gummischlauch in U-Form geführt ist, wurde nämlich durch einen einfachen Mechanismus mit einem kleinen, langsam laufenden Motor in periodische Bewegung gesetzt*. Die Frequenz der Bewegung wurde so justiert, daß sie mit der Eigenschwingungsfrequenz übereinstimmte. Das Rohr blieb dauernd an der Pumpe.

E. Momentane Entzündung in Anwesenheit von Wasserstoff. Der durch Elektrolyse aus Kaliumhydroxyd hergestellte Wasser-

* Es wurde auch periodisches Heben der Hg-Säule eines Barometerverschlusses unter Ausschluß von Gummi angewandt, um größere Sicherheit für reinen Dampf zu haben. Doch erhielt man keinen Unterschied und nahm deshalb meist die obige bequemere Methode.

stoff strömte durch eine Kapillare und eine dicke Schicht von Phosphorpentoxyd durch das Entladungsrohr, das stets an der Pumpe blieb. Die mechanische Betreibung war wie bei D. Eine niedrigere Spannung genügte, eine starke Lichtintensität zu erzeugen, aber die Entladung dauerte nicht so momentan wie bei D.

F. Niederspannungsbogen. Die Entladung des Niederspannungsbogens ging zwischen einer Oxydkathode und einer Kupferanode durch den Quecksilberdampf von Zimmertemperatur.

G. Geisslerentladung. Zwischen beiden Quecksilberelektroden des in dem Versuche D. benutzten Rohres wurde eine Geisslerrohr-

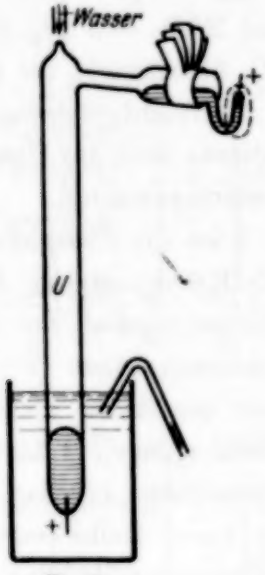


Fig. 1.

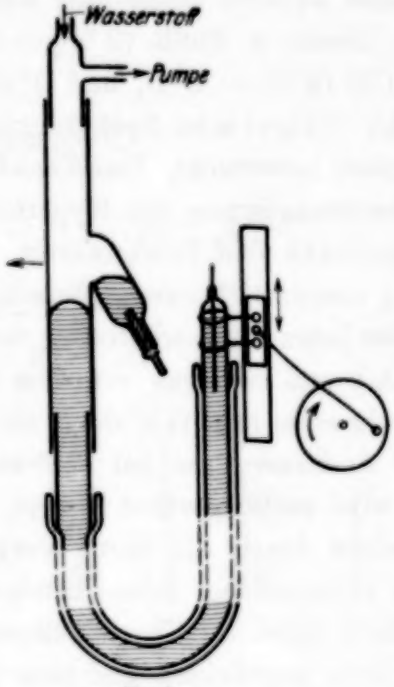


Fig. 2.

entladung durch Induktor aufrechterhalten. Eine Spur von Wasserstoff wurde dabei hinzugefügt, um eine starke Intensität zu gewinnen, das Rohr war von der Pumpe abgeschlossen.

Für die Untersuchung der Intensitätsverteilung im sichtbaren Triplett wurde die Methode von Gerlach und Brezina* angewandt, die schon eine geringe Intensitätsänderung zu messen gestattet. Um die genaue Messung durchzuführen, muß man zwar die Abhängigkeit der Schwärzung einer Platte von der Wellenlänge bestimmen (die Schwärzungskurve für die Wellenlänge, für die die Platte sensibilisiert ist, ist im all-

* W. Gerlach und O. Brezina, ZS. f. Phys. **22**, 215, 1924.

gemeinen steiler als die für andere Wellenlängen), aber in der vorliegenden Arbeit, die vorläufig nur die qualitative Feststellung der Intensitätsänderung beabsichtigte, war es nur nötig, jede Platte so lange zu belichten, daß der ungeschwächte Teil der blauen Linie, die als Vergleichslinie diente, möglichst gleiche Dichte aufwies.

Die Spektrogramme der ultravioletten Linien wurden mit Hilfe eines Hilgerschen Quarzspektrographen E 2 (neue Katalognummer) aufgenommen. Durch Vergleichung einer Reihe von Spektrogrammen, die unter verschiedenen Belichtungszeiten und unter verschiedenen Versuchsbedingungen aufgenommen wurden, konnte eine merkwürdige Intensitätsänderung visuell ohne weiteres festgestellt werden.

Die Linien λ 3663 ($2\,^3P_2 - 3\,^3D_1$ und $2\,^3P_2 - 3\,^1D_2$ überlagert) und λ 3132 ($2\,^3P_1 - 3\,^3D_1$ und $2\,^3P_1 - 3\,^1D_2$ überlagert), für deren Auflösung der Hilgersche Spektrograph nicht ausreicht, wurden mit 6-m-Konkavgitter untersucht. Das Konkavgitter diente auch zur Untersuchung der Intensitätsänderung der Hyperfeinstrukturkomponenten.

Resultate und Diskussion. In Fig. 3 ist die Charakteristik der Änderung anschaulich zusammengestellt. Die Kurven stellen die visuell geschätzten Intensitätsverhältnisse der Serienlinien einmal von der heißen Lampe (A.), und zweitens von dem Niederspannungsbogen (F.) oder der Geisslerrohrentladung (G.) dar; sie sind nur qualitativ richtig. Die ähnliche Änderung, die bei den anderen Bedingungen (B., C., D., E.) auftritt, wird unten erwähnt werden. Die prozentische relative Änderung der einzelnen Linie, die durch Vergleichung einer Reihe von Spektrogrammen verschiedener Intensität festgestellt worden ist (das Spektrum von A. dient dabei als Vergleichsspektrum), ist mit +, 0 und — wieder nur qualitativ angedeutet, und zwar je größer die Änderung, desto größer das Zeichen.

1. Eine relative Intensitätsabnahme der Linien $\lambda\lambda$ 4047, 5461 gegen 4358 tritt bei den Bedingungen B., C., D., F., G. sehr stark auf. Sie sind bekanntlich die auf den metastabilen Zuständen $2\,^3P_0$ und $2\,^3P_2$ aufbauenden Linien. Es ist also wohl verständlich, daß die Absorption durch diese Zustände im Rohre eine Rolle spielen müsse, solange nicht ihre Metastabilität durch irgendwelche Ursache stark zerstört wird. Bei der großen Strom-, Dampf- und Lichtdichte wie bei der heißen Lampe besitzt diese Zerstörung große Wahrscheinlichkeit; diese Zustände verlieren nämlich ihre relativ zu P_1 bevorzugte Absorptionsfähigkeit (bzw. ihre große Lebensdauer) durch Ursachen von mannigfacher Natur: Stöße erster und zweiter Art (zu den letzten müssen wir auch Stöße mit der

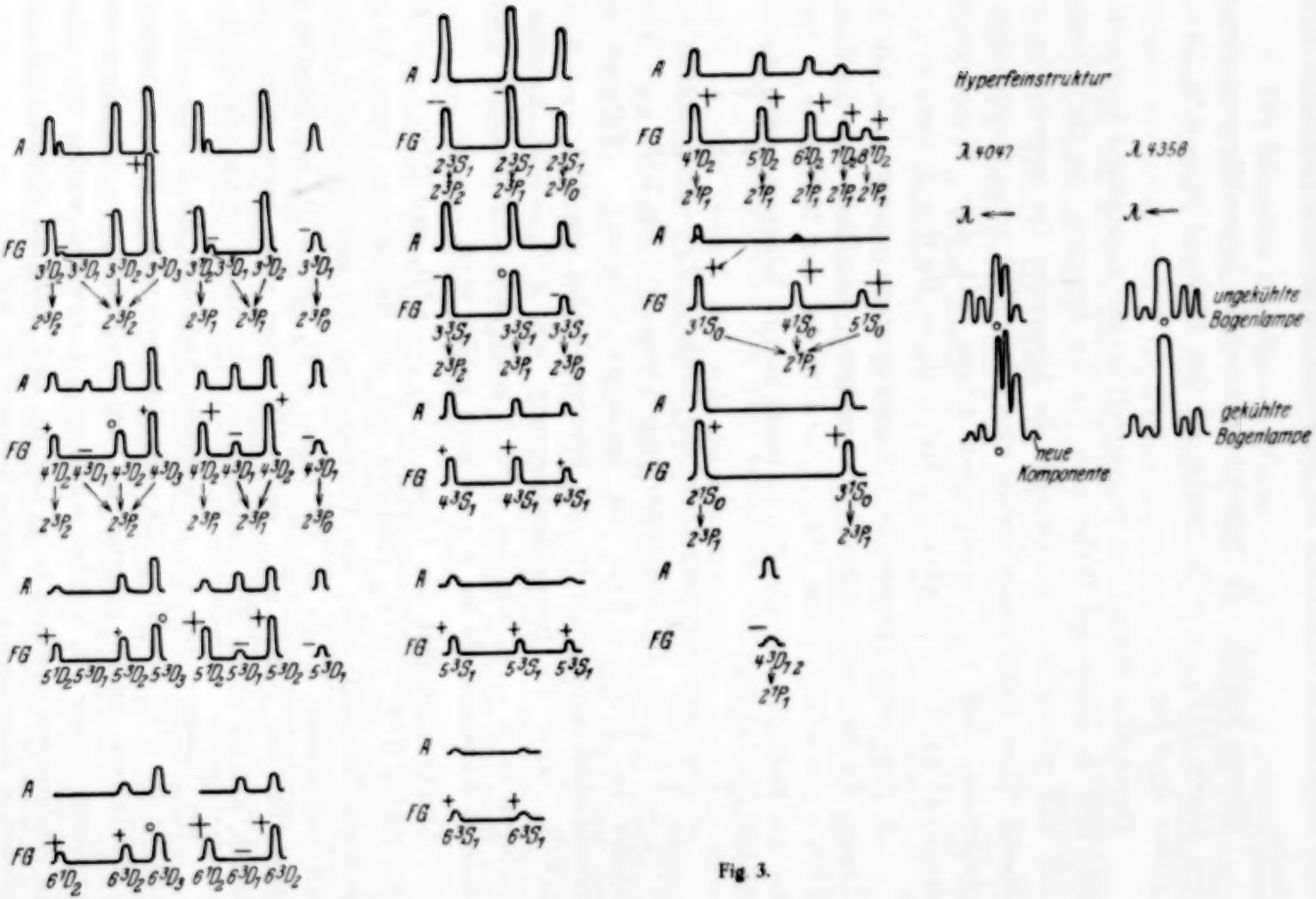

A
FG
Hyperfeinstruktur
λ 4047
λ 4358
λ
ungekühlte Bogenlampe
gekühlte Bogenlampe
neue Komponente

Fig. 3.

Gefäßwandung rechnen) sowie die Eigenstrahlung, die das Leuchtelektron von metastabilen Zuständen auf Umwegen zu anderen Zuständen führen kann.

Ebenso bewirkt die Selbstabsorption die Intensitätsverminderung der Linien $2\,^3P_{2,0} - n\,^3S_1$ relativ zu den Linien $2\,^3P_1 - n\,^3S_1$, wo n größer als 2 ist.

Durch Hinzufügung von Wasserstoff bei der momentanen Entzündung (E.) tritt in auffälliger Weise eine starke Emission von Hg H-Banden auf, und gleichzeitig verschwindet die Absorption der metastabilen Zustände. Diese Erscheinung beweist eine gelegentlich schon ausgesprochene Hypothese, daß ein angeregtes Atom mit dem Wasserstoffmolekül nach der Gleichung $Hg' + H_2 = HgH + H$ reagiert.

2. Eine sehr interessante Intensitätsänderung zeigt sich bei den Linien, die der ersten Nebenserie angehören. Vergleicht man die Linien $2\,^3P_{2,1,0} - n\,^3D_{3,2,1}$ bzw. $2\,^3P_{2,1,0} - n\,^1D_2$ bei der Bedingung A. und bei der Bedingung F. oder G., so lassen sich die folgenden systematischen Änderungen finden:

a) Die Intensitätssteigerung der Linie $2\,^3P_2 - 3\,^3D_3$ relativ zu $2\,^3P_2 - 3\,^3D_2$ und die Intensitätsverminderung der Linie $2\,^3P_{2,1,0} - 3\,^3D_1$ relativ zu $2\,^3P_{2,1} - 3\,^3D_2$ ist besonders auffallend. Während die Intensitätsabnahme auch für die höheren Glieder von $2\,^3P_{2,1,0} - n\,^3D_1$ auftritt, wird die Intensitätssteigerung von $2\,^3P_2 - n\,^3D_3$ bedeutend geringer bei $n = 4$, und bei $n = 5$ zeigt sich keine Zunahme mehr, sondern Abnahme, die bei $n = 6$ noch größer wird.

b) Die Intensität der Linien $2\,^3P_{2,1} - n\,^3D_2$ und $2\,^3P_{2,1} - n\,^1D_2$ (die Linien $2\,^3P_0 - n\,^1D_2$ entziehen sich der Beobachtung wegen der zu geringen Intensität oder der Überlagerung mit anderen Linien) steigt mit wachsendem n, als ob die Terme $n\,^3D_2$ und $n\,^1D_2$ bei höherem n gegenüber den Termen $n\,^3D_3$ und $n\,^3D_0$ immer mehr hervorragend aufträten, und als ob sie sich schließlich in Dubletterme verwandeln würden.

Die Tatsache, daß die prozentische Änderung der $2\,^3P_2 - n\,^3D_{2,1}$ und die der $2\,^3P_1 - n\,^3D_{2,1}$, die sonst gleich sein müßten, in verschiedenen Verhältnissen zutage getreten ist, rührt offenbar von demselben Absorptionsvorgang her, welcher schon unter 1. erwähnt worden ist. Aber die Änderungen, erwähnt in a) und b), sind nicht so einfach, und zur möglichen theoretischen Deutung kommen wir später.

3. $(2\,^1P_1 - n\,^1D_2)$-, $(2\,^3P_1 - n\,^1S_0)$- und $(2\,^1P_1 - n\,^1S_0)$-Linien zeigen auch Intensitätssteigerung bei der Bedingung F. oder G., während

($2\,^1P_1 - 4\,^3D_{1,2}$)-Linien (deren Auflösung der angewandte Spektrograph nicht vermag) Intensitätsabnahme zeigen.

4. Die Intensität der höheren Glieder der ($2\,^3P_{2,1,0} - n\,^3S_1$)-Linien wird zwar auch vermehrt bei F. oder G., aber die prozentische Änderung st nicht so stark wie bei den entsprechenden Linien, deren Anfangszustände den $n\,^3D_2$- oder $n\,^1D_2$-Termen angehören. [Vgl. 2., b)].

5. Bei den anderen Bedingungen (B., C., D., E.) ist die Veränderung der Linienintensität mehr oder weniger verwischt. Bei der gekühlten Lampe ist nämlich der Effekt im Triplett $2\,^3P_{2,1,0} - 3\,^3D_{3,2,1}$ am deutlichsten wahrzunehmen und nicht mehr erkennbar für $n > 4$. Bei C. und E. wird er etwas deutlicher und bei D. fast gleich wie bei F. oder G. Zu erwähnen ist, daß bei E., während die Intensitätsverteilung im sichtbaren Triplett sehr ähnlich wie bei der heißen Lampe ist, die Änderung im ultravioletten Gebiet ganz unabhängig davon auftritt. (Vgl. 1.)

Eine Übersicht über die oben erwähnten Ergebnisse führt uns zunächst zu dem Schluß, daß sich die charakteristische Änderung nicht einfach durch die Absorption erklären läßt. Außer dem Absorptionseffekt, der von metastabilen Zuständen herrührt, würde man allerdings noch erwarten, daß bei der Bedingung A. durch die Steigerung des (absoluten) Absorptionsvermögens eines $2\,^3P_1$-Zustandes eine andere Intensitätsverteilung als bei anderen Bedingungen verursacht werden könne. Aber es ist ohne weiteres zu sehen, daß es sicher gar nicht ausreicht, um die Einzelheiten erklären zu können.

Wir stellen nun eine andere Erklärungsmöglichkeit in Frage, d. h. ob da ein Vorgang etwa wie Stöße zweiter Art eine Rolle spielt, durch den die Häufigkeitsverteilung im Anfangszustand verändert werden kann. Wie schon erwähnt, haben wir bei der heißen Lampe eine starke Übertragung des Leuchtelektrons von einem der Zustände $2\,^3P_{2,1,0}$ zu einem anderen durch Stöße erster und zweiter Art, oder durch die Selbststrahlung anzunehmen. Da aber in oberen Zuständen kein solcher gekennzeichneter Zustand wie der metastabile Zustand vorhanden ist, wäre eine derartige Übertragung sehr unwahrscheinlich. Wenn auch wirklich solcher Vorgang vorhanden wäre, genügt er ebensowenig wie der Absorptionseffekt, die tatsächliche Intensitätsänderung aufzuklären. Besonders unverständlich bleibt dabei die Tatsache, daß bei der heißen Lampe die $n\,^1D_2$- und $n\,^3D_2$-Zustände ($n = 4, 5, 6$) außerordentlich weniger häufig als bei der Niederspannungs- oder Geisslerentladung sind.

Als einzige Möglichkeit, die übrig bleibt, kommt die Änderung der Häufigkeit der Anfangszustände abhängig von der anregenden Elektronengeschwindigkeit in Betracht, die dadurch zustande kommt, daß die sogenannte „Anregungsfunktion“ * für verschiedene Quantenzahlen von n, l, s, j verschieden sein kann **. Im ersten Moment mag es sehr sonderbar sein, solch eine Möglichkeit erwarten zu dürfen, denn beim Quecksilber sind z. B. die $^1D_2$- und $^3D_1$-Zustände energetisch nur wenig voneinander entfernt, und bei der vorliegenden Untersuchung ist die Elektronengeschwindigkeit gar nicht homogen, sondern nach dem Maxwell-Boltzmannschen Gesetz mehr oder weniger breit verteilt. Wenn, wie sich aus den Kurven, die zur Festlegung der kritischen Potentiale aufgenommen sind, an manchen Elementen und an manchen Übergängen entnehmen läßt, auch für die Anregung der (z. B.) $^1D_2$- oder $^3D_1$-Zustände die günstigste Elektronengeschwindigkeit gerade oder ungefähr gerade die zur Anregung erforderliche Mindestenergie wäre, dann würden die vorliegenden Ergebnisse ganz und gar unklar bleiben. Aber diese Folgerung aus den bei elektrischer Beobachtung erhaltenen Kurven reicht doch nicht aus ***, um auf die allgemeine Regel der Ausbeute an Quantensprüngen bei Elektronenstößen zu schließen, denn die Kurven, welche zur eindeutigen Diskussion herangezogen werden könnten, beziehen sich immer nur auf die niedrigeren Anregungszustände, und für ein einzelnes Niveau der dicht nebeneinander liegenden Multipletterme läßt sich schon gar nichts über die Anregungsfunktion daraus ablesen. Es gibt dagegen eine Zahl von Untersuchungen, die für die einzelnen Energieniveaus die relative Übergangswahrscheinlichkeit abhängig von der Voltgeschwindigkeit abzulesen gestattet. Vor allen ist hier eine Reihe von Arbeiten von Seeliger und Mitarbeitern **** und auch die Arbeit von Hughes und Lowe† zu nennen. Nach diesen Arbeiten kann man wohl mit Sicherheit schließen, daß eine maximale Ausbeute an lichtanregenden Stößen bei einer bestimmten kinetischen Energie des Elektrons vorliegen müsse, und

* R. Seeliger, Ann. d. Phys. **59**, 613, 1919.

** Für wertvolle Diskussion in dieser Richtung bin ich Herrn Dr. E. Fues in Stuttgart zu bestem Dank verpflichtet.

*** W. Hanle (Naturwiss. **15**, 832, 1927) glaubt, daß sogar die Intensität von Hg 2537 bei höheren Voltgeschwindigkeiten wieder zunimmt.

**** R. Seeliger, Ann. d. Phys. **59**, 613, 1919; ZS. f. Phys. **2**, 405, 1920; **4**, 424, 1921; **11**, 197, 1922; **15**, 27, 1923; Phys. ZS. **22**, 610, 1921; R. Seeliger und E. Pommerrenig, Ann. d. Phys. **59**, 589, 1919; R. Seeliger und G. Mierdel, ZS. f. Phys. **1**, 355, 1920; **5**, 182, 1921; R. Seeliger und E. Schramm, ZS. f. Phys. **7**, 93, 1921; R. Seeliger und D. Thaer, Ann. d. Phys. **65**, 423, 1921.

† A. L. Hughes und P. Lowe, Proc. Roy. Soc. (A) **104**, 480, 1923.

daß diese Energie bei den verschiedenen Termen an verschiedenen Stellen oberhalb der kritischen Anregungsenergie liegen und sogar diese wesentlich übersteigen könne.

Eine direkte Messung der Voltgeschwindigkeit der anregenden Elektronen ist bei der vorliegenden Untersuchungsmethode nicht möglich, aber die wesentliche Erhöhung der mittleren Geschwindigkeit bei den Bedingungen B., C., D., E., F., G. wird durch die folgenden Tatsachen ermittelt: erstens das Auftreten der Funkenlinien λ 2848, zweitens die allgemeine Verstärkung der Intensität von den höheren Gliedern der Serienlinien. Die schon oben erwähnte selektive Veränderung tritt daneben gleichzeitig auf*.

Es ist sehr bemerkenswert, daß bisher ein kurzer Bericht von Eldridge** über die Intensitätsverteilung des Quecksilberspektrums als Funktion der Geschwindigkeit der stoßenden Elektronen vorliegt. Er hat gefunden, daß die Linien, deren Anfangszustand zu einem $^3S_1$-, $^3D_3$- oder $^3D_1$-Term gehört, das Maximum der Intensität schon bei niedrigerer Spannung erreichen, während die von einem $^1S_0$-, $^1D_2$- oder $^3D_2$-Zustand ausgehenden Linien erst mit Steigerung der Elektronengeschwindigkeit an Stärke zunehmen. Das stimmt meistenteils mit unseren Ergebnissen überein, aus denen aber darüber hinaus noch zu schließen ist: 1. daß die niedrigeren $n\,^3D_3$-Zustände (n klein) erst bei höherer Geschwindigkeit eine maximale Häufigkeit erreichen, während für höhere $n\,^3D_3$-Zustände das Maximum kurz oberhalb der Anregungsspannung liegen muß; 2. daß durchschnittlich (abgesehen von der Abhängigkeit von n) der Abstand der Lage maximaler Ausbeute von der kritischen Spannung ungefähr in der Ordnung von $^3D_1$, $^3D_3$, $^3S_1$, $^3D_2$, $^1D_2$, $^1S_0$ anwächst.

Die Arbeit von Hughes und Lowe (l. c.) bezieht sich auf die Intensitätsverteilung des Heliumspektrums, wobei sie ganz ähnliches merkwürdiges Verhalten der verschiedenen Serienlinien festgestellt haben.

Nach der neuen Auffassung der Schrödingerschen Atommechanik entspricht die Anregung durch Elektronenstoß einem Resonanzvorgang zwischen der dem einfallenden Elektronenbündel entsprechenden de-Brogliewelle und der Schwingung des zu erregenden Atomzustandes. Die Schwingungsform des Zustandes kann in großem Maße abhängig von den

---

* Wieweit Unterschiede in Anregungs- und Rekombinationsbuchten auftreten können, wird in einer späteren Note diskutiert werden. Vgl. auch die in Kürze erscheinende Untersuchung von E. Henschen aus dem Tübinger Physikalischen Institut über Intensitätsfragen im Neonspektrum.

** A. Eldridge, Phys. Rev. **23**, 294, 1924.

Quantenzahlen n, l, s, j sein, und infolgedessen kann das Maximum der Häufigkeit erst bei einer Spannung wesentlich höher als die kritische Spannung auftreten. Die selektive Intensitätsänderung der Serienlinien als Funktion der Spannung ist also auch vom theoretischen Gesichtspunkt aus nicht ausgeschlossen*.

Eine genaue Messung der Linienintensität des Quecksilberstoßleuchtens scheint deshalb erwünscht, weil sie Hand in Hand mit der Polarisationsuntersuchung** des durch das gerichtete Elektronenbündel erregten Leuchtens ein Mittel zur Kenntnis über den Mechanismus des Stoßvorganges liefern würde.

6. In Fig. 3 ist noch die Intensitätsverteilung der Hyperfeinstrukturkomponenten von $\lambda\lambda$ 4047 und 4358 wiedergegeben, die mit Hilfe des 6-m-Konkavgitters bei den Bedingungen A. und B. untersucht worden ist. Hier zeigt sich die Änderung wieder selektiv! Eine neue Komponente erscheint sogar ungefähr 170 mÅ entfernt von der Hauptlinie 4047. Ob die Intensitätsänderung der Feinstrukturkomponenten eine wichtige Rolle bei den beobachteten Intensitätsanomalien spielt, wissen wir noch nicht.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. W. Gerlach begonnen und dient nur als vorläufige Mitteilung. Eine quantitative Untersuchung wird in diesem Institut weitergeführt werden.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. W. Gerlach meinen herzlichsten Dank aussprechen für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die wertvollsten Ratschläge. An dieser Stelle möchte ich auch sehr dankbar hervorheben, daß der größte Teil der Diskussion durch Besprechung mit Herrn Dr. E. Fues wesentliche Klärung erfuhr. Herrn Dr. Ebeling bin ich für bereitwilligste Unterstützung zu besonderem Dank verpflichtet. Gleichfalls danke ich Herrn Prof. E. Back und Dr. W. Schütz für nützlichen Rat.

---

* Vgl. jedoch die folgende Notiz von E. Fues.

** H. W. B. Skinner und E. T. S. Appleyard, Proc. Roy. Soc. (A) **117**, 225, 1927; B. Quarder, ZS. f. Phys. **41**, 674, 1927; sowie eine aus dem Tübinger Institut in Kürze erscheinende Arbeit von W. Steiner.

Bemerkung zu der voranstehenden Arbeit von Herrn Hori über die Intensität der Quecksilberlinien.

Von **E. Fues** in Stuttgart.

Eine exakte Berechnung von Stoßübergangswahrscheinlichkeiten ergibt nicht, wie ich es in Gesprächen mit Herrn Hori für möglich gehalten habe, eine Beeinflußbarkeit der Intensitätsverhältnisse von Multipletts durch den Geschwindigkeitsbetrag der stoßenden Elektronen. Vielmehr werde ich in einer demnächst in dieser Zeitschrift erscheinenden Arbeit zeigen, daß eine selektive Anregung von Zuständen eines Multipletts nur durch Auswahl der Stoßrichtung relativ zum Atom, dadurch allerdings in hohem Maße, möglich ist. Man kann wohl bei den Horischen Experimenten nicht ungezwungen eine solche Bevorzugung einzelner Stoßrichtungen annehmen, und deshalb können meine Überlegungen zum Verständnis der von Herrn Hori beobachteten Intensitätsänderungen leider nichts beitragen.

Über den Umkehrpunkt (Inversionspunkt) zweiter Ordnung.

(Erste Mitteilung.)

Von **Witold Jazyna** in Leningrad.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 24. März 1928.)

Es wird auf Grund der Versuche von Joule und Thomson, Vogel, Noell und Natanson in Verbindung mit der Annahme, daß bei hinreichender Verdünnung sich das Gas dem idealen Verhalten auch in bezug auf den Joule-Thomson-Effekt annähert, erstens die Existenz des Umkehrpunktes zweiter Ordnung festgestellt, wobei $\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_J\right]_T = 0$ ist, und zweitens eine Erklärung der Veränderlichkeit der Ausdehnungskoeffizienten α_m gegeben.

Der Inversionspunkt, welcher zuerst von Olszewski* für Wasserstoff bei etwa -80^0 C experimentell nachgewiesen wurde, ist durch die Bedingung

$$\mu = \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_J = 0 \tag{1}$$

bestimmt, wobei J den Energieinhalt bedeutet. Somit ist dieser Zustand dadurch charakterisiert, daß der Ausfluß der Gase durch poröse Pfropfen oder Drosselstellen ohne Änderung der Temperatur stattfindet.

Mit Rücksicht auf (1) kann man diesen Punkt „den Umkehrpunkt" erster Ordnung nennen.

Der Differentialquotient

$$\varkappa = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,J} = \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_J\right]_T = \left(\frac{\partial^2 t}{\partial p^2}\right)_{J,T} \tag{2}$$

gibt die Änderung des Joule-Thomson-Effektes (JTE) oder μ-Effektes mit dem Druck bei unveränderlicher Temperatur.

Die Existenz dieser Abhängigkeit wurde zuerst von E. Natanson** für Kohlensäure und danach für Luft und Sauerstoff von Vogel***, endlich, speziell für Luft, von Noell**** experimentell bewiesen †.

Die Gleichung

$$\varkappa = 0 \tag{3}$$

---

* K. Olszewski, Krak. Anz. 1906, S. 792.

** Eduard Natanson, Wied. Ann. **31**, 502, 1887.

*** E. Vogel, Mitt. über Forschungsarb. a. d. Geb. d. Ingenieurw., Heft 108 und 109, 1911.

**** Friedrich Noell, ebenda, Heft 184, 1916.

† Vergleiche auch Rudolf Plank, Phys. ZS. **17**, 521, 1916; F. Noell, Münchener Ber. Akad. math.-phys. Kl., 1913; L. Schames, Phys. ZS. **18**, 30, 1917; W. P. Bradley und C. F. Hale, Phys. Rev. **29**, 258, 1909; Max Jakob, Mitt. über Forschungsarb. a. d. Geb. d. Ingenieurw., Heft 202, 1917.

stellt eine Begriffsbestimmung des Umkehrpunktes zweiter Ordnung dar, wobei der μ-Effekt ein Maximum bzw. ein Minimum erreicht.

Das $\mu_m p$-Diagramm z. B. für Luft in dem Gebiet etwa von 4 bis 6,5 Atm. abs. und für Wasserstoff etwa von 2,5 bis 4,5 Atm. abs. in den Temperaturgrenzen von 283 bis 370° abs., kann man auf Grund der experimentellen Untersuchungen von Joule und Thomson* darstellen. In der Fig. 1 ist dies Gebiet mit Hilfe der streckförmigen Ordinaten begrenzt.

Fig. 1. Kühleffekt-Isotherme nach Joule-Thomson, Noell und R. Plank.

Noell und Plank** haben in einem weiten Bereich, etwa von 25 bis 150 Atm. und von 218 bis 523° abs. die Abhängigkeit des JTF vom Druck und von der Temperatur untersucht.

Nach diesen Forschern ist $\varkappa$ in dem Gebiet von 50 bis 150 Atm. z. B. für Luft auf jeder μ-Isotherme konstant, und zwar

$$\varkappa_{218} = -0{,}00176 \text{ und } \varkappa_{523} = -0{,}00010$$

gemäß den von Noell für Luft aufgestellten empirischen Formeln.

T abs.	$\mu_m = \left(\frac{\Delta t}{\Delta p}\right)_J$	$\varkappa$
217,6	0,448 — 0,00176 p	— 0,00176
272,4	0,272 — 0,00081 p	— 0,00081
322,2	0,197 — 0,00056 p	— 0,00056
372,5	0,138 — 0,00036 p	— 0,00036
522,9	0,018 — 0,00010 p	— 0,00010

Aus dieser Formel folgt, daß der JTE im Gebiet etwa von 150 bis 50 Atm. mit abnehmendem Druck wächst, und zwar schneller auf den μ-Isothermen für niedrige Temperaturen.

Im Gebiet etwa von 50 bis 25 Atm. aber sind diese Formeln ungültig, weil sich die Zunahme des JTE in diesem Intervall mit dem ab-

* J. P. Joule und W. Thomson, Phil. Trans. **143**, 357, 1853; **144**, 321, 1854; **152**, 579, 1862.

** l. c.

nehmendem Druck stets deutlich vermindert. Aus einer graphischen Interpolation der Noellschen Versuchswerte (Fig. 2) kann man auch den allgemeinen Schluß ziehen, daß

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}\right)_T$$

bei abnehmendem Druck von 200 Atm. zuerst positiv ist und in der Nähe von etwa 100 Atm. negativ erscheint, d. h. die μ-Isothermen im (μp)-Diagramm müssen bei etwa 100 Atm. Wendepunkte haben.

Das Intervall der Drucke von 24,5 bis etwa 1,5 Atm. wurde von Natanson* für Kohlensäure experimentell erforscht. Die Beobachtungen

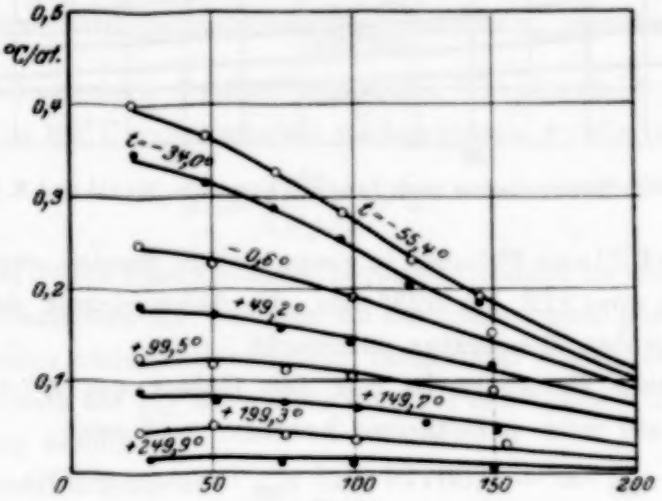


Fig. 2.
$\mu_m = \frac{\Delta t}{\Delta p}$ für Luft nach Noell.

sind bei der konstanten Temperatur von 20° C und bei der Druckdifferenz $\Delta p \,.\, 760$ etwa von 66 bis 1000 mm Hg (vorwiegend bei etwa 1 Atm.) durchgeführt.

Natanson fand (Tabelle 1), daß der JTE bei einer gegebenen Druckdifferenz stark von dem mittleren Drucke abhängt, und mit wachsendem Drucke in erster Annäherung gemäß der Gleichung

$$\mu_m = \frac{\Delta t}{\Delta p} = 1{,}18 + 0{,}0126\, p$$

zunimmt, wobei der mittlere Druck p in Atmosphären und die Temperatur t in °C gemessen ist. Diese Versuche stehen mit den Folgerungen aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung und hiermit aus dem Gesetz der korrespondierenden Zustände bezüglich des JTE in direktem Wider-

* l. c.

spruch, welcher nur unter Berufung auf die Ungültigkeit der van der Waalsschen Zustandsgleichung in der Nähe der kritischen Temperatur* kaum zu beseitigen ist.

Bereits Hans Lorenz** hat bei der Besprechung dieser Versuche den Gedanken von der Existenz der Maxima des JTE für Kohlensäure ausgesprochen und er hat in diesem Sinne sogar eine graphische Extrapolation versucht.

Nehmen wir nun an, daß bei hinreichender Verdünnung das wirkliche Gas sich in allen seinen physikalischen Eigenschaften dem idealen Verhalten vollständig nähert, d. h. daß das Gas im Grenzfall $\lim p = 0$ als ein „ideales" betrachtet werden kann***, so müssen wir allen μ-Isothermen einen gemeinsamen Punkt

$$p = 0, \qquad \mu = 0$$

in dem Ursprung des μp-Diagramms zuschreiben.

Diese Vorstellung weicht von den bisherigen etwas ab****.

M. Jakob hat in der zitierten Arbeit† auf die Frage nach der Unzulässigkeit der Annahme (der JTE würde bei $p = 0$ auch Null) hingewiesen.

Es scheint mir aber, daß man ein einheitliches und verwendbares Bild der zahlreichen und wichtigen physikalischen Erscheinungen, die mit dem JTE verknüpft sind, mit dieser Annahme erzielen kann. Es sei mir deshalb erlaubt etwas näher auf die Wahrscheinlichkeitsgründe dieser Annahme einzugehen.

1. Die Annahme, daß bei $p = 0$ auch JTE $\mu = 0$ sein muß, steht mit der Erfahrung in keinem unmittelbaren Widerspruch, weil es überhaupt den Verlauf der Isothermen der wirklichen Gase im vp- und μp-Diagramm im Druckgebiet $0 < p < 25$ Atm., und zwar für $p < 1{,}5$ Atm. zurzeit auf Grund der Extrapolationsverfahren, z. B. mit den Noellschen Versuchswerten, ergeben kann. Aus der Fig. 2 ist ersichtlich, daß die lineare Extrapolation von 25 Atm. bis auf 0 Atm. im höchsten Grade zweifelhaft ist.

---

* M. Jakob, Ann. d. Phys. **55**, 541, 1918, Fußnote 3.

** H. Lorenz, ZS. f. d. ges. Kälte-Ind. **3**, 26, 1896.

*** Diese sehr natürliche Annahme liegt bei der Berechnung der absoluten Temperatur der sogenannten „Extrapolationsmethoden" zugrunde. Vgl. F. Henning und W. Heuse, ZS. f. Phys. **5**, 285, 1921; P. Chappius, Trav. et Mém. d. Bur. int. **6** und **13**; D. Berthelot, ebenda **13**, 1907.

**** M. Jakob, Ann. d. Phys. **55**, 527, 1918.

† l. c.

2. Die Extrapolationsformeln von van der Waals, Vogel, Jakob und Berthelot geben für μ bei $p = 0$ in Nähe des permanenten Gleichgewichtes* erheblich zu große Werte (a. a. U. „5“) und im Druckintervall von 24,5 und 1,5 Atm. zeigt sich auch eine qualitative Divergenz gegen die unmittelbaren Versuchsdaten** (Vgl. Tab. 1).

Tabelle 1
nach Natanson für Kohlensäure.

Atm.	Abkühl. °C/At. Mittelwert aus n Ergebnissen	n	Atm.	Abkühl. °C/At. Mittelwert aus n Ergebnissen	n
2	1,23	11	13	1,32	6
5	1,25	5	17	1,37	13
8	1,28	12	24	1,48	2

3. Die im allgemeinen richtige Jakobsche Zustandsgleichung für Gase***

$$pv = RT + p\Psi(p, T)$$

gibt für den Isothermenneigungswinkel φ im (vp, p)-Diagramm****

$$\varphi = \operatorname{arc\,tg} \Psi(p, T).$$

Es stellt aber die Beziehung

$$\left[\frac{\partial (pv)}{\partial p}\right]_{p=0} \neq 0$$

keinen notwendigen Schluß daraus dar, weil die Funktion Ψ nicht nur von der Temperatur T, sondern noch von dem Druck p abhängt und mithin diese Funktion für $p = 0$ gleich Null werden kann, ebenso wie es z. B. bei dem sogenannten „Boyle Punkte“ der Fall ist.

4. Die stets monotone Veränderung des JTE mit abnehmendem Druck ist keine Erfahrungstatsache, sondern nur eine Folgerung aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung. Zudem ist bekannt, daß diese Gleichung bei geringem Druck die Abweichungen der wirklichen Gase vom idealen Zustand nicht nur ungenau wiedergibt, sondern daß die Gleichung selbst die unmittelbare physikalische Bedeutung verliert, wenn bei konstantem Volumen der Druck hinreichend erniedrigt wird.

---

* Siehe meine vorstehende Mitteilung, a. a. U.
** E. Natanson, a. a. O.
*** l. c.
**** Siehe z. B. E. H. Amagat, Ann. chim. phys. (6) **29**, 68, 1893.

5. Die stetige Zunahme des JTE mit abnehmendem Druck, z. B. für Luft, ist auch mit den Gleichungen

$$T_0 = \frac{1}{\alpha_m}\left(1 + \frac{C_p}{A v_0}\mu\right) \tag{4}$$

und

$$\lim_{p=0} \alpha_m = \frac{1}{T_0} \tag{5}$$

unverträglich.

In der Tat ist bei dem niedrigen Druck die spezifische Wärme C_p der Gase in voller Übereinstimmung mit den experimentellen Untersuchungen von Linde, Bradley und Hale, Scheel und Heuse, Holborn und Jakob und Eucken, eine endliche langsam veränderliche Größe*, die bei

$$p = 0 \text{ und } T \backsimeq 0,$$

d. h. in der Nähe des permanenten Gleichgewichts**, nicht gleich Null werden kann, sondern einem endlichen Wert z. B. für Luft etwa 0,24 cal/Grad zustrebt.

Also muß man, um den Gleichungen (4) und (5) zu genügen,

$$\lim_{p=0} \mu = 0$$

setzen***.

---

* Eine zusammenfassende graphische Darstellung der Ergebnisse dieser Forscher finden wir in der Technischen Thermodynamik von W. Schule, 4. Aufl., Bd. II, S. 46 und 103, Berlin, J. Springer, 1923. Siehe auch die schöne Arbeit von Karl Scheel und Wilhelm Heuse, Ann. d. Phys. **37**, 79, 1912 und **40**, 473, 1913. Vgl. C. Linde, Münchener Sitzungsber. math.-phys. Kl. **27**, 485, 1897, A. Eucken, Berliner Sitzungsber. 1912, S. 141. L. Holborn und M. Jakob Mitt. über Forschungsarb. a. d. Geb. d. Ingenieurw., Heft 187 und 188, 1916; vgl. auch A. Witkowski, Journ. d. phys. **5**, 123, 1896; Phil. Mag. **41**, 288, 1896; **42**, 1, 1896. V. Regnault, Rel. d. expér. II, 205, 1862.

** l. c., vgl. auch U.

*** Diese Folgerung läßt sich nicht dadurch widerlegen, daß man mit Rücksicht z. B. auf Dissoziation usw., die Ausdehnungskoeffizienten bzw. α und α_m der „idealen" und „wirklichen" Gase, bei $p = 0$ als verschieden betrachtet, weil es schon auf Grund der umfangreicher Versuche von Regnault für Luft [Mém. d. l'acad. d. sc. d. Paris **21**, 96—120, 1847; (Rel. d. expér. I, Mém. 1, 3e partie, vgl. besonders S. 110)], abgesehen von der Annahme der Identifität zwischen den $(\alpha_m)_{p=0}$ und $(\alpha)_{p=0}$, aus der Gleichung

$$T_0 = \frac{1}{\alpha_m}\left(1 + \frac{C_p}{A v_0}\mu\right)$$

unmittelbar hervorgeht, daß der JTE mit abnehmendem Druck abnehmen kann, wenigstens für $p > 0{,}2$ Atm. falls der Wert

$$T_0 = 273$$

mit einem Fehler kleiner als 1 % von dem wahren Werte der absoluten Temperatur des normalen Wassergefrierpunktes abweicht (a. a. siehe zweite Mitteilung).

Folglich muß jede μ-Isotherme in dem Druckintervall von 0 bis 50 Atm. wenigstens ein Maximum bzw. Minimum, d. h. einen Umkehrpunkt zweiter Ordnung haben, wobei

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = 0$$

ist.

Die Wahrscheinlichkeit der Existenz der μ-Maxima für Luft und μ-Minima für Wasserstoff kann man auch schon auf Grund der Joule-Thomsonschen Versuche allein erkennen, wenn man die Punkte gleicher Temperatur im $\mu_m p$-Diagramm ins Auge faßt (Fig. 3, vgl. auch Tabelle 2 und 3).

Tabelle 2. Nach Joule-Thomson für Luft.

p Atm. abs.	t^0 C	$\mu_m = \left(\frac{\Delta t}{\Delta p}\right)_J$	p Atm. abs.	t^0 C	$\mu_m = \left(\frac{\Delta t}{\Delta p}\right)_J$
3,83	4,5	0,303	5,61	43,5	0,240
5,58	6,10	0,289	5,39	47,9	0,257
6,27	6,10	0,301	5,90	53,4	0,205
5,70	7,50	0,304	5,95	59,0	0,233
6,36	8,55	0,286	5,90	64,9	0,207
6,59	8,70	0,295	4,78	89,9	0,150
5,36	8,70	0,301	5,95	90,4	0,208
5,24	24,9	0,266	6,15	92,5	0,184
5,14	27,8	0,250	5,90	93,8	0,170
5,16	42,6	0,268	6,34	97,5	0,160

Tabelle 3. Nach Joule-Thomson für das Gemisch: Wasserstoff und Luft mit $H_2 > 90\,\%$.

p Atm. abs.	t^0 C	$\mu_m = \left(\frac{\Delta t}{\Delta p}\right)_J$	H_2 %
2,68	6,13	— 0,0380	95,1
3,92	7,24	— 0,0482	90,8
3,69	7,57	— 0,0253	98,2
3,49	6,65	— 0,0425	95,2
4,40	6,78	— 0,0270	95,9
3,95	88,7	— 0,0833	95,6
4,08	92,95	— 0,0445	93,9
3,49	90,35	— 0,0458	95,0
3,86	89,29	— 0,0536	97,0
4,52	89,86	— 0,0326	95,9

Das Auftreten des Umkehrpunktes zweiter Ordnung d. h. μ-Maxima findet bei etwas anderen Drucken statt [vgl. zweite Mitteilung, Gleichung (18)].

Beim Umkehrpunkt erster Ordnung muß

$$T - t = \frac{1}{\alpha_m} \tag{5'}$$

sein, d. h. der mittlere Ausdehnungskoeffizient α_m der Gase muß den Idealwert annehmen.

Unter den Bedingungen

$$p = 0 \quad \text{und} \quad T \backsim 0,$$

d. h. im permanenten Gleichgewichtszustand* eines nichtentarteten Gases, muß dies tatsächlich der Fall sein. Die Frage nach der Veränderung

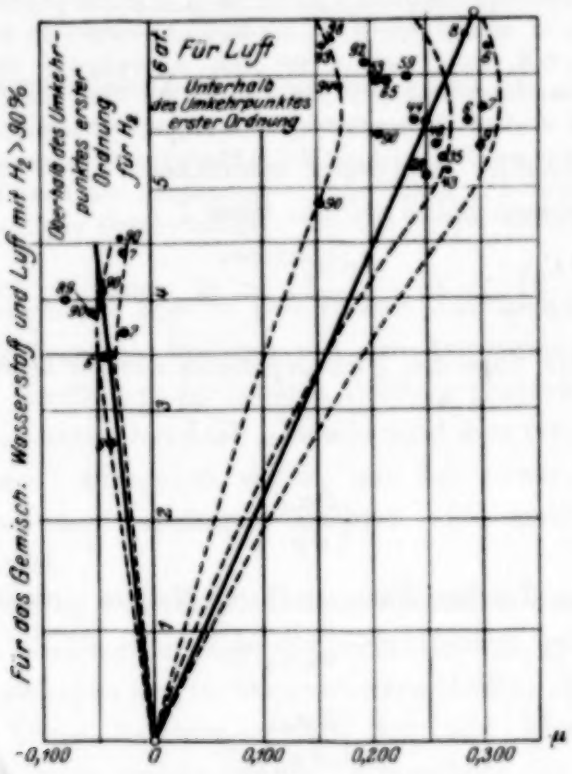


Fig. 3.
μ_m, p-Diagramm nach Joule-Thomson.

des Ausdehnungskoeffizienten α_m beim Umkehrpunkt zweiter Ordnung läßt sich in folgender Weise erklären.

Auf Grund des zweiten Hauptsatzes ist bei $J = \text{const}$ bekanntlich**

$$T - t = \frac{1}{\alpha_m}\left(1 + \frac{1}{A v_0} C_p \mu\right). \tag{6}$$

Hiermit ist

$$\mu = A v_0 w_p (\alpha_m T_0 - 1), \tag{7}$$

* ZS. f. Phys. **30**, 372, 1924; Phys. ZS. **28**, 908, 1927.

** A. a. siehe zweite Mitteilung.

wobei $T_0 = T - t = \text{const}$, $w_p = \frac{1}{C_p}$ die Wärmeempfindlichkeit der Körper bei konstantem Drucke und v_0 das spezifische Volumen bei 0° C und 760 mm Hg bedeuten.

Differenziert man die Gleichung (7) nach p bei $T = \text{const}$, so folgt

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \varkappa = A v_0 \left[(\alpha_m T_0 - 1)\left(\frac{\partial w_p}{\partial p}\right)_T + w_p T_0 \left(\frac{\partial \alpha_m}{\partial p}\right)_T\right]. \quad (8)$$

Setzen wir nun $\varkappa = 0$, so erhalten wir

$$\left(\frac{\partial \alpha_m}{\partial p}\right)_T = -\frac{\alpha_m T_0 - 1}{w_p T_0}\left(\frac{\partial w_p}{\partial p}\right)_T, \quad (9)$$

wobei bzw. α_m, T_0 und t den mittleren Ausdehnungskoeffizienten, den wahren Wert von 0° C in absoluter Temperaturskale und die gewöhnliche (konventionelle) Temperatur bezeichnen.

Im allgemeinen haben wir für Gase

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T > 0, \quad \left(\frac{\partial w_p}{\partial p}\right)_T < 0 \quad \text{und} \quad w_p > 0.$$

Also muß in der Nähe des Umkehrpunktes zweiter Ordnung in dem Gebiet, wo

$$\alpha_m T_0 < 1$$

ist,

$$\left(\frac{\partial \alpha_m}{\partial p}\right)_t < 0$$

sein, was in der Tat für Wasserstoff und Helium eintritt. Wenn dagegen

$$\alpha_m T_0 > 1$$

ist, muß

$$\left(\frac{\partial \alpha_m}{\partial p}\right)_t > 0$$

sein, was z. B. für Luft und Stickstoff der Fall ist.

Diese Ausführungen sind wenigstens qualitativ durch das bisherige mir bekannt gewordene Forschungsmaterial bestätigt und lassen sich auch zur Lösung der wichtigen Frage nach den Fehlergrenzen bei der Berechnung der absoluten Temperatur anwenden.

Leningrad, Technologisches Institut, 20. Januar 1928.

Das Maxwellsche Relaxationsgesetz und die innere Reibung der Flüssigkeiten.

Von **A. Predwoditelew** in Moskau.

(Eingegangen am 7. April 1928.)

1. Es wird gezeigt, was für eine Gestalt die hydrodynamischen Gleichungen einer zähen Flüssigkeit annehmen, wenn man sie auf das Hookesche, von Maxwell verallgemeinerte Gesetz gründet. Bei der Ableitung dieser Gleichungen werden die geometrische und die physikalische Seite scharf voneinander getrennt. 2. Es wird ein Mechanismus beschrieben, welcher, wie mir scheint, longitudinale, schnell gedämpfte Mikrowellen in einer zähen Flüssigkeit hervorrufen und aufrechterhalten kann. Auf die Notwendigkeit solcher Wellen wurde in den Arbeiten über spezifische Wärmen (einstweilen nur für einen festen Körper) hingewiesen. 3. Es wird angenommen, daß die akustischen Mikroschwingungen in einer Flüssigkeit der Maxwellschen Hydrodynamik gehorchen. Mit Hilfe der Methode der identischen Bedingungen (Christoffel, Hugoniot, Riemann) wird die Ausbreitungsgeschwindigkeit der longitudinalen Schwingungen berechnet, und es wird der Zusammenhang dieser Geschwindigkeit mit der inneren Reibung der Flüssigkeit angegeben.

§ 1. Die kinetische Theorie liefert einen Ausdruck, welcher auf die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Temperatur hinweist. Es ist nämlich der Koeffizient der inneren Reibung proportional $\sqrt{T}$, wo T die absolute Temperatur bedeutet. Jedoch wird dies Gesetz, welches zuerst von Maxwell angegeben wurde, nur bei seiner Anwendung auf ideale Gase durch das Experiment gestützt. Die meisten Gase folgen diesem Gesetz nicht.

Der Versuch von Sutherland, eine Korrektion einzuführen, welche die gegenseitige Wirkung der Moleküle berücksichtigt, gibt einen besseren Zusammenhang zwischen den zu besprechenden Größen als das Maxwellsche Gesetz. Diese Relation erklärt fast alle Abweichungen vom Maxwellschen Gesetz, welche bei der Untersuchung der inneren Reibung in realen Gasen beobachtet wurden. Die Sutherlandschen Berechnungen beziehen sich aber nicht auf die innere Reibung von Flüssigkeiten, und man muß diese Frage vom theoretischen Standpunkt aus als offen betrachten.

Es gibt eine ganze Menge empirischer Relationen, welche den Gang des Koeffizienten der inneren Reibung in Flüssigkeiten mit der Temperatur zu beschreiben versuchen.

1913 erschien eine Arbeit von A. J. Batschinski*, in welcher der Autor die folgende einfache empirische Relation zwischen dem

* A. J. Batschinski, Phys. ZS. **13**, 1157, 1912.

Koeffizienten der inneren Reibung der Flüssigkeiten und der Temperatur angibt:

$$\eta = \frac{c}{v - \omega}. \tag{1}$$

Hier bedeuten: v das spezifische Volumen der Flüssigkeit, c und ω gewisse Konstanten, welche für die gegebene Flüssigkeit charakteristisch sind.

Bei einer ausführlichen Analyse des physikalischen Sinnes der konstanten Parameter seiner Formel kommt Batschinski zu folgendem Schlusse: „Es kann nicht unbemerkt bleiben, daß in der van der Waalsschen Theorie die Größe b, das Vierfache des Molekularvolumens, zum kritischen Volumen in dem Verhältnis $b/v_k = \frac{1}{3} = 0{,}333\ldots$ steht." Folglich scheint unser ω der van der Waalsschen Konstante b sehr nahe zu stehen. Für den Parameter c gibt Batschinski die folgende Beziehung:

$$\frac{c}{T_k^{1/2} v_k^{1/2}} = \text{const} = 1{,}38 \cdot 10^{-5}, \tag{2}$$

d. h. das Verhältnis der Konstante c zu der Quadratwurzel aus dem Produkte der absoluten kritischen Temperatur mit dem kritischen Volumen ist für eine bestimmte Gruppe von Stoffen eine konstante Größe, im Mittel gleich $1{,}38 \cdot 10^{-5}$ CGS.

In der vorliegenden Arbeit wird der Versuch gemacht, eine hydrodynamische Erklärung für die empirischen Beziehungen von Batschinski zu geben.

Man kann in der Arbeit drei wesentliche Momente auseinanderhalten:

a) Es wird gezeigt, was für eine Gestalt die hydrodynamischen Gleichungen einer zähen Flüssigkeit annehmen, wenn man sie auf das Hookesche, von Maxwell verallgemeinete Gesetz gründet. In der Literatur ist diese Frage schon mehrmals erörtert worden. Eine hervorragende Rolle haben hier der bekannte Mathematiker Zaremba und der Physiker Natanson gespielt*.

Wegen der Schärfe der Polemik zwischen den genannten Forschern über die Ableitung und die Gestalt dieser Gleichungen habe ich mir erlaubt, noch einmal die Ableitung dieser Gleichungen zu geben, welche meines Erachtens scharf die geometrische und die physikalische Seite voneinander trennt**.

b) Es wird ein Mechanismus beschrieben, welcher, wie mir scheint, longitudinale, schnell gedämpfte Mikrowellen in einer zähen Flüssigkeit

* Krak. Anz. 1901, 1902, 1903.

** Der ursprüngliche Gedanke dieser Ableitung gehört G. Kirchhoff, Mechanik, Leipzig 1876, und N. Joukowsky, Ges. Werke, Bd. I, 1912.

hervorrufen und aufrechterhalten kann. Auf die Notwendigkeit solcher Wellen wurde in den Arbeiten über spezifische Wärmen (einstweilen nur für einen festen Körper) hingewiesen.

c) Es wird angenommen, daß die akustischen Mikroschwingungen in einer Flüssigkeit der Maxwellschen Hydrodynamik gehorchen. Mit Hilfe der Methode der identischen Bedingungen (Christoffel, Hugoniot, Riemann) wird die Ausbreitungsgeschwindigkeit der longitudinalen Schwingungen berechnet, und es wird der Zusammenhang dieser Geschwindigkeit mit der inneren Reibung der Flüssigkeit angegeben.

§ 2. Wir wollen in einem elastischen Körper, in seinem natürlichen Zustand, irgend einen Punkt O als Anfangspunkt eines rechtwinkligen Koordinatensystems herausgreifen. Wir wollen dann einen zweiten, dem ersten Punkt unendlich nahe liegenden Punkt A mit den Koordinaten x, y, z annehmen. Wenn wir den elastischen Körper einer Deformation unterwerfen, so werden die Punkte O und A in unserem dreidimensionalen Raume Verrückungen erfahren. Es seien die Verrückungskomponenten des Punktes O mit u_0, v_0, w_0, diejenigen des Punktes A mit u, v, w bezeichnet. Dann wird bei einer unendlich kleinen Deformation der Vektor der relativen Lage des Punktes A um den Punkt O eine Zunahme erfahren, welche man symbolisch folgendermaßen schreiben kann:

$$\Delta \bar{r} = T_d . \bar{r}. \tag{3}$$

Das Symbol T_d (Tensor) weist darauf hin, daß die Komponenten des Vektors $\Delta \bar{r}$ mit den Komponenten des Vektors $\bar{r}$ linear zusammenhängen, und daß dabei die Koeffizienten der linearen Entwicklung der Komponenten des Vektors $\Delta \bar{r}$ nach den Komponenten des Vektors $\bar{r}$ in den Horizontalreihen der folgenden Tensormatrix enthalten sind:

$$\left\| \begin{matrix} \frac{du}{dx} & \frac{du}{dy} & \frac{du}{dz} \\ \frac{dv}{dx} & \frac{dv}{dy} & \frac{dv}{dz} \\ \frac{dw}{dx} & \frac{dw}{dy} & \frac{dw}{dz} \end{matrix} \right\| = T_d.$$

Um die relative lineare Ausdehnung des Vektors $\bar{r}$ zu erhalten, muß man, augenscheinlich, den Vektor $\Delta \bar{r}$ auf den Vektor $\bar{r}$ projizieren. Dies gibt uns die folgende Beziehung:

$$\frac{\delta r}{r} = \frac{\Delta \bar{r} C_s \varphi}{r} = \frac{(\Delta \bar{r} . \bar{r})}{r^2}.$$

Wenn wir weiter die symbolische Gleichung (3) benutzen, erhalten wir:

$$\varepsilon = \frac{\delta r}{r} = \frac{(\bar{r} \,.\, T_d \bar{r})}{r^2}. \tag{4}$$

Der Zähler des Ausdrucks (4) ist ein Skalar von der Form:

$$(\bar{r} \,.\, T_d \bar{r}) = 2F = \left[\frac{du}{dx}x^2 + \frac{dv}{dy}y^2 + \frac{dw}{dz}z^2 + \left(\frac{du}{dy} + \frac{dv}{dx}\right)xy + \left(\frac{du}{dz} + \frac{dw}{dx}\right)xz + \left(\frac{dv}{dz} + \frac{dw}{dy}\right)yz\right]. \tag{5}$$

Bei $F = \text{const}$ gibt dieser Ausdruck eine Fläche zweiter Ordnung, die man als Fläche von Cauchy bezeichnet. Diese Fläche ist in dem Sinne interessant, daß sie als Potentialfunktion für die relativen Verrückungen der Punkte des elastischen Körpers dienen kann. Die Hauptachsen dieser Fläche werden Deformationsachsen genannt. Sie geben die Richtungen der Kanten eines unendlich kleinen rechteckigen Parallelepipeds an, welches auch nach der Deformation rechtwinklig bleibt.

§ 3. Der Versuch zeigt, daß jedesmal, wenn in einem elastischen Körper Deformationen stattfinden, zugleich auch elastische Kräfte entstehen, welche den Körper aus dem deformierten Zustand herauszubringen streben. Es seien X, Y und Z die Komponenten einer elastischen Kraft, welche auf ein Flächenelement s im isotropen elastischen Körper wirkt, das dem Anfangspunkt des Koordinatensystems unendlich nahe liegt. Man kann dann die folgende Gruppe von Gleichungen aufschreiben:

$$\left.\begin{aligned} X &= N_{11}\,C_s(n,x) + N_{12}\,C_s(n,y) + N_{13}\,C_s(n,z),\\ Y &= N_{21}\,C_s(n,x) + N_{22}\,C_s(n,y) + N_{23}\,C_s(n,z),\\ Z &= N_{31}\,C_s(n,x) + N_{32}\,C_s(n,y) + N_{33}\,C_s(n,z). \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Es sind hier N_{11}, N_{21}, N_{31} die Komponenten der elastischen Kraft, welche auf das Element senkrecht zur X-Achse wirkt, N_{12}, N_{22}, N_{32} die Komponenten der Kraft, welche senkrecht zur Y-Achse, und endlich N_{13}, N_{23}, N_{33} die Komponenten der elastischen Kraft, welche auf das Element senkrecht zur Z-Achse wirkt.

Es seien x, y, z die Koordinaten des Fußpunktes der Senkrechten aus dem Koordinatenanfangspunkt auf das Flächenelement s und r die Länge dieser Senkrechten. Dann kann man den Ausdruck (6) symbolisch so umschreiben:

$$r\bar{f} = T_f \bar{r}.$$

Wir wollen das skalare Produkt der Vektoren r, $\bar{f}$ und $\bar{r}$ bilden und erhalten dann:

$$(r\bar{f} \,.\, \bar{r}) = (\bar{r} \,.\, T_f \bar{r}) = 2\varphi, \tag{7}$$

wo φ die folgende Gestalt hat:

$$\varphi = \tfrac{1}{2}[N_{11}x^2 + N_{22}y^2 + N_{33}z^2 + (N_{12} + N_{21})xy + (N_{13} + N_{31})xz + (N_{23} + N_{32})yz]. \quad (8)$$

Aus der Gleichgewichtsbedingung des unendlich kleinen Parallelepipeds folgt, daß die Größen N_{ik} und N_{ki} einander gleich sind, weshalb die Gleichung (8) folgendermaßen geschrieben werden kann:

$$\varphi = \tfrac{1}{2}(N_{11}x^2 + N_{22}y^2 + N_{33}z^2 + 2N_{12}xy + 2N_{13}xz + 2N_{23}yz). \quad (9)$$

Bei $\varphi = \text{const}$ gibt diese Gleichung eine Fläche zweiter Ordnung, die man als eine Potentialfläche der elastischen Kräfte betrachten kann. Ihre Hauptachsen geben uns die Richtungen der Kanten des rechtwinkligen Parallelepipeds an, dessen Flächen nur Normalkräften ausgesetzt sind. Diese Achsen werden Deformationshauptachsen genannt.

§ 4. In einem isotropen Körper müssen die Deformationsachsen mit den Elastizitätshauptachsen zusammenfallen. Wir wollen diese Achsen als Koordinatenachsen annehmen. In diesem Falle werden die Cauchysche Fläche und die Funktion φ folgende Gestalt haben:

$$F = \tfrac{1}{2}(\varepsilon_1 x^2 + \varepsilon_2 y^2 + \varepsilon_3 z^2), \quad (10)$$

$$\varphi = \tfrac{1}{2}(n_1 x^2 + n_2 y^2 + n_3 z^2); \quad (11)$$

es bedeuten hier ε_1, ε_2, ε_3 die Ausdehnungen in den Richtungen der Deformationshauptachsen und n_1, n_2, n_3 die elastischen Hauptkräfte. Je nachdem wir den einen oder den anderen mathematischen Zusammenhang zwischen den Elastizitätshauptkräften einerseits und den Hauptausdehnungen andererseits aufstellen, erhalten wir verschiedene Typen von Gleichungen, welche die Prozesse in einem elastischen isotropen Körper beschreiben.

Die klassische Theorie basiert auf dem Gesetz von Hooke, welches man in einer etwas allgemeineren Form folgendermaßen ausdrücken kann:

Jede der Komponenten der elastischen Kräfte ist eine lineare Funktion der möglichen Deformationen. Folglich müssen wir für einen isotropen Körper annehmen:

$$\left.\begin{aligned} n_1 &= 2h\varepsilon_1 + k\Theta, \\ n_2 &= 2h\varepsilon_2 + k\Theta, \\ n_3 &= 2h\varepsilon_3 + k\Theta. \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

Es ist hier Θ die relative Deformation des Volumens. Es ist nicht schwierig zu beweisen, daß für diese die folgende Beziehung gilt:

$$\Theta = \frac{v - v_0}{v_0} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3.$$

Die charakteristische Eigenschaft des Hookeschen Gesetzes besteht darin, daß die elastische Kraft und die Deformation das Gesetz des zeitlichen Verschwindens wiederholen, oder mit anderen Worten, überall da, wo das Hookesche Gesetz gilt, die Relation besteht:

$$\frac{dF}{dt} = E\frac{ds}{dt}, \tag{13}$$

wenn im allgemeinen F eine elastische Kraft und s irgend eine Deformation bedeuten.

Im Falle zäher Körper verschwindet diese charakteristische Eigenschaft der ideal elastischen Körper. Die Kraft F wird in einem Maße zu verschwinden streben, welches von der Größe von F und der Natur des Körpers abhängt. In der Einleitung zu der Arbeit „Eine dynamische Gastheorie" wies Maxwell auf die folgende mögliche Verallgemeinerung der Relation (11) hin. „Man kann annehmen, daß die Geschwindigkeit des Aufhörens der Kraft F proportional dieser Kraft ist und folglich die Gleichung besteht:

$$\frac{dF}{dt} = E\frac{ds}{dt} - \frac{F}{T}." \tag{14}$$

Die Größe T nennt Maxwell die Relaxationszeit.

Die Maxwellsche Hypothese wird durch das Experiment gestützt Eine relaxierende Wirkung der elastischen Kräfte haben W. Weber mit Seidenfäden, Kohlrausch mit Glasfäden und endlich Maxwell selber mit Stahldrähten beobachtet.

§ 5. Wenn man die Maxwellschen Betrachtungen ins Auge faßt, kann man das Hookesche Gesetz, wie es durch die Gleichungen (10) ausgedrückt ist, für eine gleichförmige isotrope Flüssigkeit folgendermaßen verallgemeinern:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= 2h\frac{d\varepsilon_1}{dt} + k\frac{d\Theta}{dt} - \frac{n_1}{T}, \\ \frac{dn_2}{dt} &= 2h\frac{d\varepsilon_2}{dt} + k\frac{d\Theta}{dt} - \frac{n_2}{T}, \\ \frac{dn_3}{dt} &= 2h\frac{d\varepsilon_3}{dt} + k\frac{d\Theta}{dt} - \frac{n_3}{T}. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Wenn man diese Gleichungen nach n_1, n_2 und n_3 auflöst und ihre Werte in die Gleichung der Potentialfläche der elastischen Kräfte einsetzt, so erhält man

$$\varphi = 2hT\left(\frac{dF}{dt}\right)_{x,y,z} + kT\frac{d\Theta}{dt}(x^2+y^2+z^2) - T\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)_{x,y,z}. \tag{16}$$

Hier bedeutet das Symbol $\left(\frac{d}{dt}\right)_{x,y,z}$ die Operation des Differenzierens nach der Zeit, wenn man die Laufkoordinaten der Flächen, welche in (16) eingehen, als konstant betrachtet.

Wir wollen diese Flächen auf die Ausgangskoordinatenachsen beziehen; die symbolische Relation (16) wird ihre Gestalt nicht ändern. Wenn man diese Relation ins Auge faßt und bemerkt, daß jetzt die Flächen F und φ die Gestalt, welche durch die Formeln (5) und (9) gegeben ist, haben werden, kann man offenbar die folgende Gruppe von Gleichungen für die Elastizitätskräfte aufschreiben:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dN_{ii}}{dt} &= h\frac{\partial^2 \dot{\varepsilon}}{\partial\alpha_i \partial\alpha_i} + k\frac{d\Theta}{dt} - \frac{N_{ii}}{T}, \qquad i = 1, 2, 3, \\ \frac{dN_{ij}}{dt} &= h\frac{\partial^2 \dot{\varepsilon}}{\partial\alpha_i \partial\alpha_j} - \frac{N_{ij}}{T}, \qquad ij = ji,\ j = 1, 2, 3. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Die Bedeutung der Größe ε ist aus den Gleichungen (4) klar; α_1, α_2 und α_3 sind die Richtungskosinus des unendlich kleinen Vektors $\bar{r}$; ferner ist $\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt}$.

Die Integrale dieser Gruppe von linearen Gleichungen werden die folgende Gestalt haben:

$$\left.\begin{aligned} N_{ii} &= C_{ii}e^{-\frac{t}{T}} + e^{-\frac{t}{T}}\int e^{\frac{t}{T}}\left[h\frac{\partial^2 \dot{\varepsilon}}{\partial\alpha_i \partial\alpha_i} + k\dot{\Theta}\right]dt, \\ N_{ij} &= C_{ij}e^{-\frac{t}{T}} + e^{-\frac{t}{T}}\int e^{\frac{t}{T}}\left[h\frac{\partial^2 \dot{\varepsilon}}{\partial\alpha_i \partial\alpha_j}\right]dt. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

§ 6. Man nennt eine Flüssigkeit ideal, wenn darin keine anderen Spannungen vorhanden sind als diejenigen, welche einem Zerreißen der sich berührenden Moleküle widerstreben. Folglich sind die Spannungen in jedem Punkte einer idealen Flüssigkeit, auf jeder Fläche, welche durch diesen Punkt gelegt wird, in der Richtung der inneren Normale zur Fläche gerichtet und einander gleich. Diese Spannung wird als hydrostatischer Druck der Flüssigkeit in dem gegebenen Punkte bezeichnet.

Bei der Bewegung einer zähen Flüssigkeit werden in ihren verschiedenen Punkten noch Spannungen entstehen, welche der Gleitung der Teilchen aufeinander widerstreben. Wir nehmen deshalb an, daß die Spannung auf der gegebenen Fläche, in dem gegebenen Punkte einer zähen Flüssigkeit, aus zwei Teilen zusammengesetzt ist: 1. dem hydrostatischen Drucke, welcher einer idealen Flüssigkeit entspricht, und 2. der Kraft, welche nur dann entsteht, wenn um einen bestimmten Punkt

der Flüssigkeit herum eine Deformation des diesen Punkt umgebenden Teilchens stattfindet. Wir wollen weiter annehmen, daß die Deformationskräfte nicht von dem hydrostatischen Drucke abhängen und durch die Gleichungen (18) gegeben sind.

Auf Grund dieser Betrachtungen kann man die folgenden Beziehungen für die Spannungskomponenten in einer zähen Flüssigkeit aufschreiben:

$$\left.\begin{aligned} N_{ii} &= -P + C_{ii}e^{-\frac{t}{T}} + e^{-\frac{t}{T}}\int e^{\frac{t}{T}}\left[h\frac{\partial^2\dot{\varepsilon}}{\partial\alpha_i\partial\alpha_i} + k\dot{\Theta}\right]dt, \\ N_{ij} &= C_{ij}e^{-\frac{t}{T}} + e^{-\frac{t}{T}}\int e^{\frac{t}{T}}\left[h\frac{\partial^2\dot{\varepsilon}}{\partial\alpha_i\partial\alpha_j}\right]dt; \end{aligned}\right\} \quad (19)$$

hier ist $i = 1, 2, 3$; $ij = ji$; $j = 1, 2, 3$.

§ 7. Es seien V_1, V_2, V_3 die Geschwindigkeitskomponenten irgend eines Punktes der zähen Flüssigkeit, und es sollen auf die Flüssigkeit keine äußeren Kräfte wirken. Dann erhalten die Bewegungsgleichungen für unsere Flüssigkeit die folgende Gestalt:

$$\varrho\frac{dV_1}{dt} = \frac{\partial N_{11}}{\partial x} + \frac{\partial N_{12}}{\partial y} + \frac{\partial N_{13}}{\partial z},$$

$$\varrho\frac{dV_2}{dt} = \frac{\partial N_{21}}{\partial x} + \frac{\partial N_{22}}{\partial y} + \frac{\partial N_{23}}{\partial z},$$

$$\varrho\frac{dV_3}{dt} = \frac{\partial N_{31}}{\partial x} + \frac{\partial N_{32}}{\partial y} + \frac{\partial N_{33}}{\partial z};$$

und wenn wir die Gleichungen (19) zu Hilfe nehmen, finden wir:

$$\varrho\frac{dV_1}{dt} = -\frac{dP}{\partial x} + e^{-\frac{t}{T}}\left[\frac{\partial C_{11}}{\partial x} + \frac{\partial C_{12}}{\partial y} + \frac{\partial C_{13}}{\partial z}\right]$$
$$+ e^{-\frac{t}{T}}\int e^{\frac{t}{T}}\left\{(h+k)\frac{\partial\dot{\Theta}}{\partial x} + h\nabla^2 V_1\right\}dt \quad \text{usw.} \quad (20)$$

§ 8. Wenn wir die geschweifte Klammer unter dem Integral in (20) mit S bezeichnen, so können wir mittels aufeinanderfolgender partieller Integrationen dieses Integral in eine Reihe entwickeln, nämlich:

$$\int e^{\frac{t}{T}}S\,dt = TSe^{\frac{t}{T}} - T^2\dot{S}e^{\frac{t}{T}} + T^3\ddot{S}e^{\frac{t}{T}} - \cdots$$

Folglich kann man jetzt die Gleichungen (20) folgendermaßen umschreiben:

$$\varrho\frac{dV_1}{dt} = -\frac{\partial P}{\partial x} + e^{-\frac{t}{T}}\left[\frac{\partial C_{11}}{\partial x} + \frac{\partial C_{12}}{\partial y} + \frac{\partial C_{13}}{\partial z}\right]$$
$$+ T[S - T\dot{S} + T^2\ddot{S} - \cdots] \quad \text{usw.} \quad (21)$$

Wenn wir zu diesen Gleichungen noch die Stetigkeitsbedingung

$$\frac{d\varrho}{dt} + \varrho\left(\frac{\partial V_1}{\partial x} + \frac{\partial V_2}{\partial y} + \frac{\partial V_3}{\partial z}\right) = 0, \tag{22}$$

die charakteristische Gleichung

$$P = \psi(\varrho, T) \tag{23}$$

und die Gleichung für die innere Energie, welche den in der Flüssigkeit sich abspielenden thermodynamischen Prozeß bestimmt, heranziehen, so erhalten wir ein System von sechs Gleichungen, aus welchen man — die Möglichkeit ihrer Integration in allgemeiner Form vorausgesetzt — die Funktionen

$$V_1, V_2, V_3, P, \varrho \text{ und } T$$

in Abhängigkeit von x, y, z und t ermitteln könnte. Die Anfangs- und die Grenzbedingungen werden die Werte der willkürlichen Konstanten bestimmen.

Es ist jedoch möglich, ohne die erwähnte Integration mit Hilfe des angeführten Gleichungssystems einige allgemeine Eigenschaften der Flüssigkeit zu finden, wenn man annimmt, daß diese in ihrem natürlichen Zustande nur scheinbar in Ruhe ist; in Wirklichkeit finden in ihr Mikrobewegungen statt, welche den Charakter von schnell gedämpften Wellen haben.

Außer der Bedingung, daß diese Mikrobewegungen den allgemeinen Gleichungen (21) gehorchen, wollen wir sie den folgenden Bedingungen unterwerfen.

Es entstehe in dem gegebenen Gebiet im Moment $t = 0$ in der Flüssigkeit eine Verdichtung, welche gleich $(\varrho - \varrho_0)$ ist. Dann wird in diesem Gebiet der Flüssigkeit gemäß der Gleichung (23) der hydrostatische Druck erhöht, welcher die Dichtigkeit auszugleichen streben wird. Das Gesetz der zeitlichen Dichteänderung wollen wir wie folgt annehmen:

$$-\frac{d(\varrho - \varrho_0)}{dt} = f_0(\varrho - \varrho_0)$$

oder

$$-\frac{d\varrho}{dt} = f_0(\varrho - \varrho_0). \tag{24}$$

Es ist hier f_0 das Symbol einer willkürlichen Funktion von $(\varrho - \varrho_0)$, ϱ_0 ist die mittlere Flüssigkeitsdichte.

Außerdem wollen wir annehmen, daß die ausgleichende Bewegung mit einem Geschwindigkeitspotential verläuft, d. h. daß die Gleichungen

$$\frac{\partial V_1}{\partial y} = \frac{\partial V_2}{\partial x}, \quad \frac{\partial V_2}{\partial z} = \frac{\partial V_3}{\partial y}, \quad \frac{\partial V_1}{\partial z} = \frac{\partial V_3}{\partial x}$$

gelten.

Die erwähnten Bedingungen erlauben, die Funktion S der Formel (21) folgendermaßen darzustellen:

$$S = (h+k)\frac{\partial \dot{\Theta}}{\partial x} + h\nabla^2 V_1 = (k+2h)\nabla^2 V_1 = (k+2h) f'_\varrho(\varrho)\frac{\partial \varrho}{\partial x}, \quad (25)$$

wo $f(\varrho) = \frac{1}{\varrho} f(\varrho - \varrho_0)$ ist.

Es ist nicht schwierig, den Aufbau einer Flüssigkeit anzugeben, welche den angeführten Beschränkungen genügt.

Man kann annehmen, daß die Flüssigkeit aus zwei Komponenten zusammengesetzt ist; eine von diesen Komponenten nähert sich in ihren Eigenschaften einem Gase, die andere einem festen kristallinischen Körper. Es kann sein, daß die Moleküle dieser letzteren Komponente sich in ein Gitter einordnen können, aber in ein solches, welches sich fortwährend deformiert und wieder zerstört wird. Die Dichtigkeit der Gaskomponente ist im Vergleich mit der Dichtigkeit der „kristallinischen" Komponente sehr klein. Bei dem gegebenen Temperaturzustande der Flüssigkeit haben wir im Mittel ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den beiden Komponenten. Die Moleküle der beiden Komponenten sind identisch, weshalb man die Flüssigkeit als eine Lösung des Flüssigkeitsdampfes in der Flüssigkeit selber betrachten kann. Wenn wegen dieser oder jener Ursachen eine ungenügende Konzentration der Gaskomponente der Flüssigkeit entstanden ist, wird die kristallinische Komponente, indem sie teilweise in die Gaskomponente übergeht, den Konzentrationsmangel der Gaskomponente decken, ungefähr so, wie es beim Gleichgewicht zwischen einer Flüssigkeit und ihrem Dampfe stattfindet. Wenn dagegen die Gaskomponente, sei es wegen der Fluktuationen von Smoluchowsky und Einstein, am gegebenen Orte dichter geworden ist, so kann ein Teil der Moleküle dieser Komponente die fehlende Anzahl der Moleküle in dem flüssigen Gitter ergänzen. Solch ein Pendeln der Konzentrationen der Gas- und kristallinischen Flüssigkeitskomponenten kann nur beim Vorhandensein von entsprechenden Bewegungen verwirklicht werden, und umgekehrt.

Es ist selbstverständlich, daß solch ein Bild der Struktur einer Flüssigkeit für die beschränkenden Bedingungen der Mikrobewegungen in der Flüssigkeit nicht obligatorisch ist. Man kann sich auf den formellen Standpunkt stellen, daß man diese Bedingungen postuliert und mit ihnen so weit rechnet, wie sie zu Folgerungen führen, welche dem Experiment nicht widersprechen. An und für sich sind diese Bedingungen

genügend locker, daß man an dem Nutzen ihrer sukzessiven Durchführung nicht zu zweifeln braucht.

§ 9. Die beschriebenen Mikrowellen, wie jede akustische Welle, sind beschleunigende Wellen, d. h. die Koordinaten x, y, z, welche Funktionen der Anfangskoordinaten a, b, c und der Zeit sind, erleiden beim Durchgang durch die Wellenfläche keinen Sprung. Ebensolche stetige Funktionen sind auch ihre partiellen Ableitungen, dagegen nicht die Ableitungen zweiter Ordnung. Diese letzteren erleiden beim Durchgang durch die Wellenfläche einen Sprung. Eine Wellenfläche mit einer solchen Eigenschaft nennt man eine Fläche mit einer Unstetigkeit zweiter Ordnung.

Wir werden für die betrachteten Wellen die Methode der „identischen Bedingungen" verwenden, welche von Hugoniot, Riemann und Christoffel ausgearbeitet wurden; eine Methode, welche erlaubt, einige allgemeine* Flüssigkeitseigenschaften zu enthüllen, ohne in die Einzelheiten der Integration der allgemeinen Gleichungen einzugehen.

Das Wesentliche dieser Methode besteht in den folgenden Theoremen. Es sei vorweg bemerkt, daß man die Gesamtheit irgend einer Funktion und deren Differentiale folgendermaßen ausdrücken kann:

$$\Phi\left[\frac{\partial}{\partial a}da+\frac{\partial}{\partial b}db+\frac{\partial}{\partial c}dc+\frac{\partial}{\partial t}dt\right]^n,$$

für $n = v$ erhalten wir die Funktion selbst.

Theorem I. Wenn die Funktion $\Phi[\sim]^n$ der Koordinaten auf der einen Seite der Unstetigkeitsfläche und auf der Fläche selbst bestimmt ist, so kann man auf der Unstetigkeitsfläche für die Funktion die Regeln der Differentiation von zusammengesetzten Funktionen anwenden.

Theorem II. Wenn die Fläche einen Sprung n-ter Ordnung in der Stetigkeit zuläßt, so wird die Variation $\delta\Phi[\sim]^n$ der Funktion der Koordinaten beim Durchgang durch die Fläche der folgenden Identität genügen:

$$\delta\left\{\Phi\left[\frac{\partial}{\partial a}da+\frac{\partial}{\partial b}db+\frac{\partial}{\partial c}dc+\frac{\partial}{\partial t}dt\right]^n\right\}$$
$$=\frac{\lambda}{h^n}\left[\frac{\partial F}{\partial a}da+\frac{\partial F}{\partial b}db+\frac{\partial F}{\partial c}dc+\frac{\partial F}{\partial t}dt\right]^n. \qquad (26)$$

Hier ist F die Gleichung der Unstetigkeitsfläche und h ihr erster Differentialparameter, d. h.

$$h=\sqrt{\left(\frac{\partial F}{\partial a}\right)^2+\left(\frac{\partial F}{\partial b}\right)^2+\left(\frac{\partial F}{\partial c}\right)^2}.$$

* J. Hadamard, Leçons sur la propagation des ondes et les équations de l'Hydrodynamique. Paris 1903.

Es sei $\Phi = x\,(a, b, c, t)$, wo (a, b, c) die Anfangskoordinaten sind, und es gebe einen Stetigkeitssprung zweiter Ordnung. Dann kann man aus der Identität (26) die folgende Gruppe von Beziehungen erhalten:

$$\left.\begin{aligned}
&\delta\frac{\partial^2 x}{\partial a^2} = \frac{\lambda}{h^2}\left(\frac{\partial F}{\partial a}\right)^2, \qquad \delta\frac{\partial^2 x}{\partial a\,\partial b} = \frac{\lambda}{h^2}\frac{\partial F}{\partial a}\cdot\frac{\partial F}{\partial b},\\
&\delta\frac{\partial^2 x}{\partial b^2} = \frac{\lambda}{h^2}\left(\frac{\partial F}{\partial b}\right)^2, \qquad \delta\frac{\partial^2 x}{\partial a\,\partial c} = \frac{\lambda}{h^2}\frac{\partial F}{\partial a}\cdot\frac{\partial F}{\partial c},\\
&\delta\frac{\partial^2 x}{\partial c^2} = \frac{\lambda}{h^2}\left(\frac{\partial F}{\partial c}\right)^2, \qquad \delta\frac{\partial^2 x}{\partial a\,\partial t} = \frac{\lambda}{h^2}\frac{\partial F}{\partial a}\cdot\frac{\partial F}{\partial t},\\
&\delta\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = \frac{\lambda}{h^2}\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)^2 \quad \text{usw.}
\end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Ähnliche Identitäten erhalten wir für die Funktionen y und z, wenn wir in den vorangehenden Beziehungen λ durch μ bzw. ν ersetzen.

Aus der Stetigkeitsgleichung kann man leicht mit Hilfe der Identitäten (27) die Variationen der Ableitungen der Dichte beim Übergang durch die Fläche mit einer Unstetigkeit zweiter Ordnung erhalten, nämlich:

$$\left.\begin{aligned}
&\delta\left(\frac{\partial \lg\varrho}{\partial a}\right) = -\frac{1}{h}\frac{\partial F}{\partial a}\left[\frac{\lambda}{h}\frac{\partial F}{\partial a} + \frac{\mu}{h}\frac{\partial F}{\partial b} + \frac{\nu}{h}\frac{\partial F}{\partial c}\right],\\
&\delta\left(\frac{\partial \lg\varrho}{\partial b}\right) = -\frac{1}{h}\frac{\partial F}{\partial b}\left[\frac{\lambda}{h}\frac{\partial F}{\partial a} + \frac{\mu}{h}\frac{\partial F}{\partial b} + \frac{\nu}{h}\frac{\partial F}{\partial c}\right],\\
&\delta\left(\frac{\partial \lg\varrho}{\partial c}\right) = -\frac{1}{h}\frac{\partial F}{\partial c}\left[\frac{\lambda}{h}\frac{\partial F}{\partial a} + \frac{\mu}{h}\frac{\partial F}{\partial b} + \frac{\nu}{h}\frac{\partial F}{\partial c}\right].
\end{aligned}\right\} \tag{28}$$

Die Ausdrücke (27) und (28) zeigen, daß die Größen λ, μ, ν als Komponenten eines gewissen Vektors betrachtet werden können. Es ist leicht einzusehen, daß man, wenn dieser Vektor zur gegebenen Wellenfläche normal gerichtet ist, es mit Longitudinalwellen, wenn er tangential gerichtet ist, mit Transversalwellen zu tun hat.

§ 10. Nach Aufstellung der Identitäten (27) und (28) wollen wir diese auf Gleichung (21) anwenden. Dabei erinnern wir uns, daß der hydrostatische Druck der Gleichung (23) und die Funktion S der Gleichung (25) genügen.

Die Dichte ϱ bleibt beim Übergang durch diese Fläche stetig. Ebenso bleiben stetig alle Größen, welche in die Gleichung (21) eingehen, außer $\frac{\partial \lg\varrho}{\partial x}$ und $\frac{\partial V}{\partial t}$, welche beim Durchgang durch diese Fläche einen Sprung erleiden.

Wenn wir die rechte und linke Seite der Gleichung (21) variieren und dabei die Variation einem bestimmten Augenblick entsprechen lassen,

welchen wir als Anfangsmoment betrachten, so erhalten wir die folgenden Relationen:

$$\frac{\lambda}{h^2}\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)^2 = \psi'_\varrho(\varrho)\cdot\frac{1}{h}\frac{\partial F}{\partial a}\left[\frac{\lambda}{h}\frac{\partial F}{\partial a}+\frac{\mu}{h}\frac{\partial F}{\partial b}+\frac{\nu}{h}\frac{\partial F}{\partial c}\right]$$
$$-(2L+K)Tf'_\varrho(\varrho)\cdot\frac{1}{h}\frac{\partial F}{\partial a}\left[\frac{\lambda}{h}\frac{\partial F}{\partial a}+\frac{\mu}{h}\cdot\frac{\partial F}{\partial b}+\frac{\nu}{h}\cdot\frac{\partial F}{\partial c}\right]$$
$$-(2L+K)T^2f''_\varrho(\varrho)\cdot f_\varrho\cdot(\varrho)\,\varrho\,\frac{1}{h}\cdot\frac{\partial F}{\partial a}\left[\frac{\lambda}{h}\cdot\frac{\partial F}{\partial a}+\frac{\mu}{h}\cdot\frac{\partial F}{\partial b}+\frac{\nu}{h}\cdot\frac{\partial F}{\partial c}\right]$$

oder

$$\frac{\lambda}{h^2}\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)^2 = [\psi'_\varrho(\varrho)-(2L+K)T\{f'_\varrho(\varrho)+Tf''_\varrho(\varrho)f(\varrho)\varrho\}]$$
$$\cdot\frac{1}{\lambda}\frac{\partial F}{\partial a}\left[\frac{\lambda}{h}\frac{\partial F}{\partial a}+\frac{\mu}{h}\frac{\partial F}{\partial b}+\frac{\nu}{h}\frac{\partial F}{\partial c}\right].$$

Wenn in dieser Beziehung λ durch μ und ν und der Faktor $\frac{\partial F}{\partial a}$ durch $\frac{\partial F}{\partial b}$ und $\frac{\partial F}{\partial c}$ ersetzt werden, so erhalten wir zwei andere Beziehungen, welche den Geschwindigkeiten V_2 und V_3 entsprechen, nämlich

$$\frac{\mu}{h^2}\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)^2 = [\psi'_\varrho(\varrho)-(2L+K)T\{f'_\varrho(\varrho)+Tf''_\varrho(\varrho)f(\varrho)\varrho\}]$$
$$\cdot\frac{1}{h}\frac{\partial F}{\partial b}\left[\frac{\lambda}{h}\frac{\partial F}{\partial a}+\frac{\mu}{h}\frac{\partial F}{\partial b}+\frac{\nu}{h}\frac{\partial F}{\partial c}\right],$$
$$\frac{\nu}{h^2}\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)^2 = [\psi'_\varrho(\varrho)-(2L+K)T\{f'_\varrho(\varrho)+Tf''_\varrho(\varrho)f(\varrho)\varrho\}]$$
$$\cdot\frac{1}{h}\frac{\partial F}{\partial c}\left[\frac{\lambda}{h}\frac{\partial F}{\partial a}+\frac{\mu}{h}\frac{\partial F}{\partial b}+\frac{\nu}{h}\frac{\partial F}{\partial c}\right].$$

Wir addieren diese Gleichungen, indem wir sie entsprechend mit $\frac{1}{h}\frac{\partial F}{\partial a}$, $\frac{1}{h}\frac{\partial F}{\partial b}$, $\frac{1}{h}\frac{\partial F}{\partial c}$ multiplizieren und erhalten:

$$\frac{1}{h^2}\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)^2\left[\frac{\lambda}{h}\frac{\partial F}{\partial a}+\frac{\mu}{h}\frac{\partial F}{\partial b}+\frac{\nu}{h}\frac{\partial F}{\partial c}\right] = [\psi'_\varrho(\varrho)-(2L+K)T\{f'_\varrho(\varrho)$$
$$+Tf''_\varrho(\varrho)f(\varrho)\varrho\}]\left[\frac{\lambda}{h}\frac{\partial F}{\partial a}+\frac{\mu}{h}\frac{\partial F}{\partial b}+\frac{\nu}{h}\frac{\partial F}{\partial c}\right]. \qquad (29)$$

Die Mikroschwingungen, welche im natürlichen Zustande der Flüssigkeit stattfinden, sind, wie wir es angenommen haben, longitudinal, weshalb der Ausdruck

$$\left[\frac{\lambda}{h}\cdot\frac{\partial F}{\partial a}+\frac{\mu}{h}\cdot\frac{\partial F}{\partial b}+\frac{\nu}{h}\cdot\frac{\partial F}{\partial c}\right]$$

nicht gleich Null ist: der Vektor mit den Komponenten λ, μ, ν ist zur Wellenfläche $F = 0$ normal. Folglich kann man die Gleichung (29) folgendermaßen umschreiben:

$$\frac{1}{h^2}\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)^2 = \psi'_\varrho(\varrho) - (2L + K)\,T\,[f'_\varrho(\varrho) + T f''_\varrho(\varrho) f(\varrho)\,\varrho]. \quad (30)$$

§ 11. In § 9 wurde bemerkt, daß $F = 0$ die Gleichung der Unstetigkeitsfläche oder, was dasselbe ist, die Gleichung der Wellenfläche darstellt. Die Größe $\frac{1}{h} \cdot \frac{\partial F}{\partial t}$ ist, wie nicht schwierig zu zeigen ist, die Ausdehnung der Normale während der Zeiteinheit, d. h. $= \frac{dn}{dt}$, was nichts anderes ist als die Ausbreitungsgeschwindigkeit G der Welle.

Also ist

$$\frac{1}{h} \cdot \frac{\partial F}{\partial t} = -G. \quad (31)$$

Die Größen LT und KT sind gemäß der Maxwellschen Definition die Reibungskoeffizienten. Der erstere tritt in Wirksamkeit, wenn die Flüssigkeit ihre Form, aber nicht ihr Volumen ändert; der zweite dagegen bezieht sich auf die Volumenänderung, aber nicht auf die Formänderung. Einer direkten Messung ist der erste Koeffizient zugänglich.

Von der Richtigkeit dieser Behauptung kann man sich aus der Gleichung (17) überzeugen, wenn man diese auf einen stationären Prozeß in der Flüssigkeit anwendet.

Zwischen L und K kann man einen Zusammenhang mit Hilfe des Poissonschen Koeffizienten σ aufstellen, nämlich:

$$\sigma = \frac{3K - 2L}{2(3K + L)}, \quad (32)$$

woraus

$$L = K\frac{3\,(1 - 2\sigma)}{2\,\,(1 + \sigma)} = K\,P(\sigma). \quad (33)$$

Der Koeffizient K der allseitigen Kompression steht in engem Zusammenhang mit der Funktion $\psi(\varrho)$, nämlich:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{d\varrho}{dt} \cdot \psi'_\varrho(\varrho)$$

oder

$$\frac{dP}{dt} = -\varrho\,\dot{\Theta}\,\psi'_\varrho(\varrho) = -K\dot{\Theta},$$

woraus

$$K = \varrho\;\psi'_\varrho(\varrho).$$

Wenn wir diese Beziehungen berücksichtigen, können wir der Gleichung (30) die folgende Gestalt geben:

$$T G^2 = P^{-1}(\sigma)\,\eta\, V - T\,\eta\,[2 + P^{-1}(\sigma)]\,[f'_\varrho(\varrho) + T f''_\varrho(\varrho) f(\varrho)\,\varrho]$$

oder

$$\eta = \frac{T G^2 P(\sigma)}{V - T\,[2P(\sigma) + 1]\,[f'_\varrho(\varrho) + T f''_\varrho(\varrho) f(\varrho)\varrho]}, \tag{34}$$

wo mit η die innere Reibung der Flüssigkeit bezeichnet ist.

Die Formel (34) gibt den allgemeinsten Zusammenhang zwischen den Parametern, durch welche man die Flüssigkeit, die den Bedingungen des § 8 genügt, charakterisieren kann.

§ 12. Wir wollen solche Flüssigkeiten betrachten, für welche die Poissonsche Funktion $P(\sigma)$ sehr klein ist, d. h. wenig kompressible Flüssigkeiten, und außerdem wollen wir annehmen, daß diese Flüssigkeiten eine genügend kleine Relaxationszeit haben. Dann vereinfacht sich die Gleichung (34) bedeutend und erhält die folgende Gestalt:

$$\eta = \frac{G^2 \,.\, T \,.\, P(\sigma)}{V - T f'_\varrho(\varrho)}. \tag{35}$$

Auf Grund der empirischen Beziehung von Batschinski müssen wir das Produkt $T f'_\varrho(\varrho)$ in einem gewissen Temperaturintervall als konstant betrachten, also

$$T f'_\varrho(\varrho) = \omega. \tag{35a}$$

Diese Größe steht, wie in § 1 erwähnt wurde, in naher Beziehung zur van der Waalsschen Konstante b. Aus der Gleichung (35) kann man leicht die Zustandsgleichung für die Flüssigkeit erhalten, wenn man konkrete Annahmen über die Abhängigkeit von G^2 vom Drucke macht. Für eine Gleichung vom Typus der van der Waalsschen genügt es anzunehmen, daß der hydrostatische Druck, welcher bei Anwesenheit von Mikrowellen herrscht, mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit folgendermaßen zusammenhängt:

$$G^2 = \frac{P}{\varrho} = P\,V. \tag{36}$$

In der Tat ist

$$\eta = \frac{\partial P}{\partial \varrho} \cdot \varrho\, T\, P(\sigma) = \frac{G^2 T P(\sigma)}{V - \omega}$$

oder

$$\frac{\partial P}{\partial \varrho} = \frac{P}{\varrho\,(1 - \omega\,\varrho)},$$

woraus nach der Integration

$$P\,(V - \omega) = \text{const} = \varphi(T) \tag{37}$$

wird. Hier bedeutet T die absolute Temperatur.

Da der hydrostatische Druck sich in unserem Falle aus dem Drucke des gesättigten Dampfes und dem Drucke, welcher durch die Oberflächenspannung bedingt ist, zusammensetzt, kann man der Gleichung (37) die folgende Gestalt geben:

$$(\varrho + a)(V - \omega) = \varphi(T), \tag{38}$$

wo a die Oberflächenspannung bedeutet.

Wenn die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wellen mit dem hydrostatischen Drucke nicht so einfach zusammenhängt, wie es aus der Gleichung (36) folgt, wird die Zustandsgleichung folgendermaßen zu schreiben sein:

$$(V - \omega)\, e^{\int \frac{d\varrho}{\Phi(P)}} = \text{const} = \varphi(T), \tag{39}$$

wo $\Phi(P) = G^2\varrho$ ist.

Wir sehen also, daß zwischen der Gleichung (35) und der Zustandsgleichung einer Flüssigkeit ein außerordentlich enger Zusammenhang besteht.

Moskau, Institut für Physik und Biophysik, 1. Februar 1928.

Die relative Intensität der Spektrallinien $H\alpha$ (H) und D_3 (He) in verschiedenen Höhen der Protuberanzen.

Von **E. J. Perepelkin** in Pulkowa.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 24. April 1928.)

Der vorliegenden Untersuchung liegen die Beobachtungen des Verfassers in Simferopol zugrunde. Gemessen wurden die relativen Intensitäten der Spektrallinien $H\alpha$ und D_3 in verschiedenen Höhen der Protuberanzen, wobei die Intensitäten derselben Linien der Chromosphäre in der sichtbaren Höhe von 5″ über dem Rande der Sonnenscheibe als konstante Lichtquellen dienten. Die gemessenen Höhen geben nur die Projektion der wirklichen Höhe. Der Artikel enthält eine Methode zur Bestimmung wahrscheinlichster wirklicher Höhen. Das ganze Beobachtungsmaterial erlaubt das Verhältnis k der Intensität der Linie D_3 (J_{D_3}) zu der Intensität der Linie $H\alpha$ ($J_{H\alpha}$) zu bestimmen. Aus den Beobachtungen ergab es sich, daß k eine Funktion der Intensität $J_{H\alpha}$ und der Höhe H ist. Indem man alle Werte k auf den Fall $J_{H\alpha} = 10$ reduziert, erhält man Gleichung (14). Für Protuberanzen, die eine sichtbare Höhe von 5″ haben, ist $k = 77\%$, während diese Relation für die Chromosphäre in derselben Höhe gleich 100% sein muß. Dies Ergebnis kann auf zwei verschiedene Weisen erklärt werden: entweder ist in den Protuberanzen die Menge des Heliums in bezug auf die Menge des Wasserstoffs geringer als in der Chromosphäre, oder es findet dank der größeren optischen Tiefe der Schicht der Chromosphäre im Vergleich zu derjenigen der Protuberanzen eine Selbstumkehr der Linien statt. Die Zunahme des Wertes k mit der Höhe, die bei einer Höhe von 37000 km gleich $0{,}40 \pm 0{,}08\%/1000$ km beträgt, kann durch Ionisation des Wasserstoffs in den Protuberanzen erklärt werden.

Der vorliegenden Untersuchung liegen die Beobachtungen des Verfassers im Jahre 1924 in Simferopol zugrunde, die mit Hilfe eines 110 mm-Refraktors von Zeiss und eines Spektroskops von Reinfelder und Hertel mit einem dreifachen Amici-Prisma „à vision directe“ (seine Dispersion ist nahe 17 mμ auf 1 mm bei 517 mμ) angestellt worden waren*. Die Beobachtungen fanden zwischen dem 5. Juni und dem 5. August statt, wobei die Messung sich auf 29 Protuberanzen in den Linien des Wasserstoffs $H\alpha$ und des Heliums D_3 bezog und auf jede Linie 300 photometrische Schätzungen entfielen. Der Spalt des Spektroskops wurde gewöhnlich auf 0,01 bis 0,02 mm auseinandergeschoben, was im Brennpunkt des Refraktors 2″ entspricht. Er wurde in einer Entfernung von 5″ vom Rande der Sonnenscheibe angebracht, so daß die aus dem Zentrum des letzteren auf die Richtung des Spaltes gefällten Lote einen Positionswinkel p hatten (Fig. 1). Man brachte den Spalt in der Höhe

* Astron. Nachr. **229**, 213, 1927.

von 5″ über dem Rande der Sonnenscheibe auf folgende Weise an: der Spalt wurde allmählich an den Rand gerückt, bis man der Spur des flimmernden Spektrums gewahr wurde. Die Erscheinung des letzteren fällt genau auf die Höhe 5″, wie besondere Ausmessungen bewiesen.

Wir wollen den Positionswinkel der Mitte der Protuberanzenbasis durch p_0 und die Differenz $p_0 - p$ durch q bezeichnen. Der Spalt des Spektroskops durchschneidet die Chromosphäre in der Höhe 5″, und entsprechend die Protuberanz in der Höhe h über dem Rande der Sonnenscheibe. Bei Kenntnis des Winkels q und der sichtbaren Höhe des Protuberanzengipfels und über eine genaue Zeichnung des letzteren verfügend, kann man seine Höhe h bestimmen. Auf solche Weise konnte man in ein und derselben Spektrallinie gleichzeitig Protuberanz und Chromosphäre beobachten.

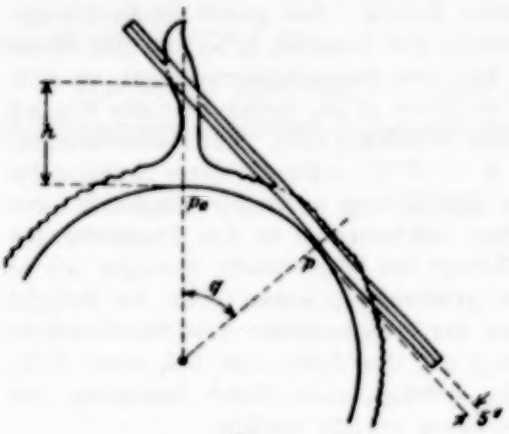


Fig. 1.

Die Intensität der Protuberanz (P) wurde in Zehnteln des Helligkeitsintervalls der Chromosphäre (Ch) in der Höhe 5″ und der dunklen Spektrallinie (L) geschätzt; für Wasserstoff benutzt man die dunkle Linie $H\alpha$, für Helium D_3 (Na). Wenn die Intensität der Protuberanz größer als diejenige der Chromosphäre war, so wurde die Intensität der letzteren in Zehnteln des Intervalls Protuberanz–dunkle Linie geschätzt. Im ersten Falle notierte man auf folgende Weise:

$$Ch\, b\, P\, a\, L, \text{ wo } a + b = 10, \tag{1}$$

im zweiten Falle:

$$P\, \beta\, Ch\, \alpha\, L, \text{ wo } \alpha + \beta = 10. \tag{1'}$$

Die Protuberanzenintensität wird entsprechend definiert:

$$J_P = J_L + \frac{a}{10}(J_{Ch} - J_L) \tag{2}$$

und

$$J_P = J_L + \frac{10}{\alpha}(J_{Ch} - J_L). \tag{2'}$$

Wir wollen die Intensität der Chromosphäre J_{Ch} in der Höhe 5″ bedingungsweise gleich 10 setzen und die Intensität der dunklen Linie

gleich 0 auf Grund geringer Helligkeit der letzteren. Dann werden die Gleichungen (2) und (2′) sich folgendermaßen umwandeln:

$$J_P = a \tag{3}$$

und

$$J_P = \frac{100}{\alpha}. \tag{3'}$$

Es fragt sich, ob die erhaltene Intensität nicht einen systematischen Fehler hat, der vom Intervallteil a oder α abhängt. Um das zu beantworten, wurde am Anfang des Jahres 1926 ein Versuch angestellt (Fig. 2).

Am Ende eines 20 cm langen Metallrohres A befestigte man ein Stück Bleipapier B mit schmalem Spalt. Dies Stück Bleipapier wurde zwischen zwei matten Glasscheiben eingeklemmt, wobei die letzteren ihre matte Seite dem Bleipapier zukehrten. Auf das andere Ende des Rohres A setzte man den Deckel C mit einer runden Öffnung, durch die der Experimentator den Spalt beobachtete. Unweit vom Auge des Experimentators befand sich das Lichtfilter D (gelb oder rot). Der Spalt wurde in der einen Hälfte durch ein rechtwinkliges Prisma E verdeckt. In S_1 und S_2 befanden sich elektrische Lampen, jede 10 Kerzen. So wurde ein Teil des Spaltes direkt durch die Lampe S_1 beleuchtet, der andere durch die Lampe S_2 mit Hilfe des Prismas E. Wenn die Entfernungen d_1 und d_2 der Lampen bekannt sind, kann man die relative Helligkeitsabnahme bei einer Veränderung dieser Entfernungen berechnen.

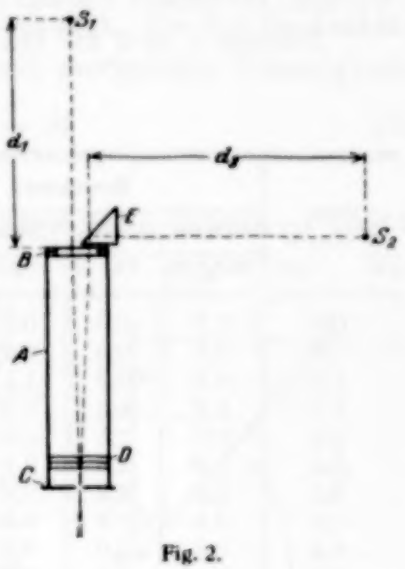


Fig. 2.

Der Beobachter schätzte die Intensität der einen Hälfte des Spaltes in Zehnteln des Intensitätsintervalls der anderen Hälfte und des dunklen Grundes. Die Intensität des letzteren gleich 0 und die Intensität einer Hälfte des Spaltes gleich 10 haltend, ist es leicht, die Intensität der anderen Hälfte nach den Formeln (3) und (3′) zu berechnen. Andererseits kann man ebenfalls diese Intensität aus den Bestimmungen der Entfernungen d_1 und d_2 finden. Im ganzen hat der Verfasser acht Reihen solcher Beobachtungen ausgeführt: vier Reihen mit Hilfe eines gelben Lichtfilters und vier Reihen mit Hilfe eines roten.

Beobachtungen im gelben Lichte:

1. $d_1 = 40\,\text{cm}$; $136\,\text{cm} > d_2 > 35\,\text{cm}$; $S_1 = 10{,}0$.
2. $d_2 = 40\,\text{cm}$; $129\,\text{cm} > d_1 > 44\,\text{cm}$; $S_2 = 10{,}0$.
3. $d_1 = 100\,\text{cm}$; $93\,\text{cm} > d_2 > 32\,\text{cm}$; $S_1 = 10{,}0$.
4. $d_2 = 100\,\text{cm}$; $125\,\text{cm} > d_1 > 36\,\text{cm}$; $S_2 = 10{,}0$.

Beobachtungen im roten Lichte:

1. $d_1 = 40\,\text{cm}$; $123\,\text{cm} > d_2 > 35\,\text{cm}$; $S_1 = 10{,}0$.
2. $d_2 = 40\,\text{cm}$; $120\,\text{cm} > d_1 > 31\,\text{cm}$; $S_2 = 10{,}0$.
3. $d_1 = 100\,\text{cm}$; $108\,\text{cm} > d_2 > 30\,\text{cm}$; $S_1 = 10{,}0$.
4. $d_2 = 100\,\text{cm}$; $98\,\text{cm} > d_1 > 30\,\text{cm}$; $S_2 = 10{,}0$.

Den Reihen 1. und 2., die mit Hilfe der beiden Lichtfilter gewonnen wurden, entspricht Formel (3), den Reihen 3. und 4. Formel (3').

Tabelle 1 gibt die erhaltenen Resultate.

Tabelle 1.

Beob. a oder α	Berechnung				Beob. a oder α	Berechnung			
	Gelbes Lichtfilter		Rotes Lichtfilter			Gelbes Lichtfilter		Rotes Lichtfilter	
	a	α	a	α		a	α	a	α
0,5	0,3	0,3	0,4	0,3	5,5	3,4	3,8	4,0	4,9
1,0	0,6	0,6	0,7	0,7	6,0	3,8	4,2	4,3	5,4
1,5	0,9	0,9	1,1	1,0	6,5	4,2	4,7	4,7	5,9
2,0	1,2	1,2	1,5	1,4	7,0	4,6	5,1	5,1	6,4
2,5	1,5	1,5	1,8	1,9	7,5	5,1	5,6	5,6	6,7
3,0	1,8	1,8	2,2	2,4	8,0	5,7	6,0	6,1	7,0
3,5	2,1	2,2	2,6	2,9	8,5	6,4	6,6	6,8	7,4
4,0	2,5	2,6	3,0	3,4	9,0	7,2	7,3	7,6	8,0
4,5	2,8	3,0	3,3	3,9	9,5	8,2	8,2	8,5	8,9
5,0	3,1	3,4	3,6	4,4	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0

Bei Intensitätsmessungen der Spektrallinien der Protuberanzen in gegebener Höhe h wurden gewöhnlich zwei Schätzungen ausgeführt: einmal beim positiven Winkel q, ein anderes Mal beim negativen. Alle Messungen wurden nach Tabelle 1 reduziert. Die Linienintensitäten berechnete man mit Hilfe der reduzierten Intervallteile nach den Formeln (3) und (3'). Abgekürzt wollen wir J_P der Linien H_a und D_3 mit J_{Ha} bzw. J_{D_3} bezeichnen. Die in Prozenten ausgedrückte Relation $\frac{J_{D_3}}{J_{Ha}}$ bezeichnen wir mit k. Nach unserer Definition der Intensitäten haben wir für die Chromosphäre in sichtbarer Höhe 5″

$$k = 100\,\%.$$

Das in dieser Untersuchung gestellte Problem besteht in Ergründung der Abhängigkeit k von der wirklichen Höhe H über der Photosphäre.

Die in Tabelle 1 gegebene Reduktion berücksichtigt wahrscheinlich nicht alle möglichen systematischen Fehler, denn die Bedingungen des Experimentes unterscheiden sich von den Beobachtungsbedingungen. Darum können wir eine Abhängigkeit k von $J_{H\alpha}$ erwarten. Der Methode der Intensitätsbeobachtungen zufolge erhalten wir die Werte k nahe den wirklichen bei $J_{H\alpha} = 10$. Es ergibt sich also folgende Gleichung:

$$k = F(H, J_{H\alpha}) + k_0, \tag{4}$$

wo k_0 eine gewisse Konstante ist.

Die Messung der sichtbaren Höhe h (Fig. 3) gibt uns nicht die wirkliche Höhe H, denn der Winkel α zwischen der Protuberanz und der Ebene der Sonnenscheibe AO ist uns unbekannt. Da der Beobachter sich auf der Linie AB befindet, finden wir mit genügender Genauigkeit:

$$H = (R + h) \sec \alpha - R, \tag{5}$$

wo R der Sonnenhalbmesser ist.

Obwohl uns die Höhe H in jedem einzelnen Falle unbekannt bleibt, können wir jedoch ihren wahrscheinlichsten Wert ergründen. Wir bezeichnen durch h' die sichtbare Höhe des Protuberanzengipfels, die bei normaler Lage des Spektroskopspaltes in bezug auf den Rand der Sonnenscheibe gemessen wurde. Bei systematischen alltäglichen Beobachtungen ist es leicht, die Zahl n der Protuberanzen zu berechnen, deren sichtbare Höhe h' innerhalb gewisser Grenzen liegt. Es versteht sich von selbst, daß die Zahl n proportional der Wahrscheinlichkeit der Größe h' ist, wobei wir die Wahrscheinlichkeit mit $\psi(h')$ bezeichnen. Oder genauer, wir werden $\psi(h')\,dh'$ die Wahrscheinlichkeit der Erscheinung einer Protuberanz von sichtbarer Größe nennen, die sich in den Grenzen h' und $h' + dh'$ hält. Auf gleiche Weise bezeichnen wir durch $\varphi(H')\,dH'$ die Wahrscheinlichkeit der Existenz einer Protuberanz von realer Höhe, die in den Grenzen $H', H' + dH'$ liegt. Wir zählen zu den Protuberanzen alle derartigen Gebilde, die eine Höhe von 0 bis ∞ haben. So finden wir:

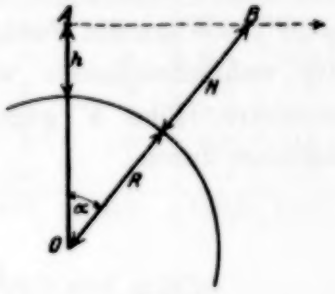


Fig. 3.

$$\int_0^\infty \psi(h')\,dh' = 1, \qquad \int_0^\infty \varphi(H')\,dH' = 1. \tag{6}$$

Die Größe $\psi(h')\,dh'$ wird nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeitstheorie dargestellt:

$$\psi(h')\,dh' = C\int_{\alpha=0}^{\pi/2} \varphi(H')\,dH'\,d\alpha, \tag{7}$$

wo H' eine Funktion von h' und α ist und C eine Konstante bedeutet, deren Wert durch die Ausführung der Gleichungen (6) definiert wird.

Wenn wir an Stelle von H' seinen Wert aus Gleichung (5) einsetzen, finden wir:

$$\psi(h')\,dh' = C\,dh'\int_{\alpha=0}^{\pi/2} \varphi[(R+h')\sec\alpha - R]\sec\alpha\,d\alpha. \tag{7'}$$

Da die Zahl der beobachteten Protuberanzen von sichtbarer Höhe zwischen h_1' und h_2' proportional der Wahrscheinlichkeit ihres Auftretens ist, so haben wir:

$$n = N\int_{h_1'}^{h_2'} \psi(h')\,dh' = CN\int_{h_1'}^{h_2'} dh' \int_{0}^{\pi/2} \varphi[(R+h')\sec\alpha - R]\sec\alpha\,d\alpha. \tag{8}$$

Die Gleichungen (7') und (8) sind Integralgleichungen erster Art. Die Zahl n kennen wir aus den Beobachtungen, gesucht ist die Funktion $\varphi(H')$. Wenn die Funktion $\varphi(H')$ gefunden ist, so ist es nicht schwer, die wahrscheinlichste wirkliche Höhe H_0' der Protuberanz, falls die sichtbare Höhe h' gegeben ist, zu erhalten. In der Tat wird H_0' definiert durch

$$H_0' = \frac{\int_0^{\pi/2} H'\varphi(H')\,d\alpha}{\int_0^{\pi/2} \varphi(H')\,d\alpha}, \tag{9}$$

wo H' aus Gleichung (5) erhalten wird.

Um die Integralgleichung zu lösen, setzen wir voraus, daß die Funktion $\varphi(H')$ mit genügender Genauigkeit mittels folgender Gleichung dargestellt sein könnte:

$$\varphi(H') = \frac{A}{(H'+a)^m}, \tag{10}$$

wo A, a und m gewisse Konstanten sind, deren Werte aus den Beobachtungen zu ergründen sind. Den Wert $\varphi(H')$ aus der Gleichung (10) in die Formel (8) einsetzend und die numerische Inte-

gration für verschiedene Werte der Konstanten ausführend, finden wir die Größe der letzteren, die den Beobachtungen genügt. Derartige Berechnungen wurden vom Verfasser ausgeführt, und es ergab sich, daß man die Funktion $\varphi(H')$ bei $R = 948''$ in folgender Weise darstellen kann:

$$\varphi(H') = \frac{A}{(H' + 48'')^5}. \tag{10'}$$

In der Tabelle 2 sind die beobachteten und berechneten Werte n gleichwie die Integrale *

$$\left.\begin{aligned} \int_{H_1'}^{H_2'} \varphi(H')\, dH' &= \text{I}, \\ \int_{h_1'}^{h_2'} \psi(h')\, dh' &= \text{II} \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

für jede 10'' angegeben.

Tabelle 2.

$h_1' - h_2'$ / $H_1' - H_2'$	n Berechn.	n Beob.	I %	II %	$h_1' - h_2'$ / $H_1' - H_2'$	n Berechn.	n Beob.	I %	II %
0'' – 10''	—	—	53,1	47,6	70'' – 80''	9	10	0,8	1,1
10 – 20	189	(194)	22,1	22,1	80 – 90	7	9	0,5	0,8
20 – 30	98	88	10,5	11,5	90 – 100	5	3	0,3	0,6
30 – 40	55	65	5,5	6,5	100 – 110	3	2	0,2	0,4
40 – 50	33	35	3,1	3,9	110 – 120	2	0	0,2	0,3
50 – 60	21	27	1,8	2,4	120 u. mehr	10	3	0,7	1,2
60 – 70	14	16	1,2	1,6	Im ganzen:	446	452	100,0	100,0

Tabelle 3 liefert die Werte der Größen $\varphi(H')$ und $\psi(h')$.

Wenn wir annehmen wollen, daß irgend ein Protuberanzenteil, der sich in sichtbarer Höhe h befindet, denselben Winkel α wie der Protuberanzengipfel hat, so haben wir auf Grund der Formel (5):

$$H_0 = \frac{R + h}{R + h'}(R + H_0') - R. \tag{12}$$

Tabelle 4, für verschiedene Werte h' und h berechnet, gibt die Werte H_0 bei $R = 948''$.

Wir kehren zu dem Hauptproblem der vorliegenden Untersuchung zurück.

* Astron. Nachr. **229**, 107, 1926.

Tabelle 3.

H', h'	$\varphi(H')$	$\psi(h')$	H', h'	$\varphi(H')$	$\psi(h')$	H', h'	$\varphi(H')$	$\psi(h')$
0″	8,334	7,065	50″	0,2348	0,3038	90″	0,0425	0,0643
10	3,235	3,104	60	0,1446	0,1961	100	0,0299	0,0471
20	1,460	1,545	70	0,0928	0,1311	110	0,0217	0,0344
30	0,736	0,842	80	0,0618	0,0903	120	0,0159	0,0260
40	0,402	0,492						

Tabelle 4.

h' / h	20″	40″	60″	80″	100″	120″
0″	11″	12″	14″	16″	18″	20″
20	31	33	35	36	38	40
40	51	53	55	56	58	60
60		73	75	77	79	81
80			95	97	99	101
100				117	120	122
120					140	142

Wir setzen voraus, daß die Größe k aus Gleichung (4) in folgende Potenzreihe entwickelt werden kann:

$$k = k_0 + r(J_{Ha} - 5) + s(J_{Ha} - 5)^2 + t(H - 50''). \qquad (4')$$

Die Entwicklung beschränkt sich auf vier Glieder, denn das Beobachtungsmaterial, das uns zur Verfügung steht, erlaubt nicht, mit genügender Genauigkeit die Koeffizienten der nächsten Glieder unserer Reihe zu bestimmen. Um die Koeffizienten r, s, t zu berechnen, gruppierte man alle beobachteten Werte $k = 100\,\frac{J_{Ds}}{J_{Ha}}$ nach zwei Argumenten J_{Ha} und H (wir schreiben jetzt H statt H_0). In jeder Gruppe wurden die Mittelwerte von k, J_{Ha}, $(J_{Ha} - 5)^2$, H gebildet. Mittels der erhaltenen Zahlen stellte man dann 12 Bedingungsgleichungen der Art (4′) auf, die in Tabelle 5 angegeben sind. Die Auflösung dieses Systems von Bedingungsgleichungen nach der Methode der kleinsten Quadrate gibt:

$$k_1 = 78{,}5 + 2{,}0\,(J_{Ha} - 5) - 0{,}04\,(J_{Ha} - 5)^2 + 0{,}30\,(H - 50''). \qquad (13)$$
$$\pm 1{,}6 \quad \pm{,}6 \qquad\qquad \pm{,}13 \qquad\qquad \pm{,}09$$

In dieser Formel sind auch die wahrscheinlichen Fehler der erhaltenen Zahlen angegeben.

Tabelle 5.

k_0	$J_{H\alpha}-5$	$(J_{H\alpha}-5)^2$	$H-50''$	Beob. k %	Rechnung k_1 %	Rechnung k_2 %
+ 1,00	— 3,7	+ 14	+ 10″	76	74	74
1,00	— 1,9	4	— 4	73	73	73
1,00	— 0,3	0	— 9	73	76	75
1,00	+ 2,0	4	— 20	76	76	76
1,00	+ 3,7	14	— 9	86	83	82
1,00	+ 6,0	36	— 11	83	86	86
1,00	+ 2,4	12	— 25	80	75	75
1,00	+ 1,7	11	— 17	74	76	76
1,00	+ 0,1	10	— 5	74	77	77
1,00	+ 0,4	14	+ 5	83	80	80
1,00	— 1,0	12	+ 14	74	80	80
+ 1,00	— 0,8	+ 11	+ 25	88	84	84

Da der Koeffizient s bei $(J_{H\alpha}-5)^2$ gleich 0 innerhalb der Fehlergrenzen liegt, lösten wir ein zweites Mal das System derselben Bedingungsgleichungen für $s = 0$ auf. Man erhielt:

$$k_2 = \underset{\pm,8}{78,1} + \underset{\pm,4}{1,9}\,(J_{H\alpha}-5) + \underset{\pm,06}{0,29}\,(H-50''). \qquad (13')$$

Tabelle 5 zeigt die Werte k_1 und k_2, berechnet nach beiden Formeln.

Es wurde schon erwähnt, daß die der Wirklichkeit nahen Werte bei $J_{H\alpha} = 10$ zu suchen sind. Wenn wir in Gleichung (13') $J_{H\alpha} = 10$ einsetzen, bekommen wir:

$$k = \underset{\pm,9}{87,5} + \underset{\pm,06}{0,29}\,(H-50''). \qquad (14)$$

Die sichtbare Höhe der Chromosphäre war nach den gleichzeitigen Beobachtungen in Simferopol ungefähr 11,5″*. Für $h' = 11,5''$ und $h = 5''$ finden wir nach Tabelle 4 $H = 15''$. Formel (14) gibt für $H = 15''$:

$$k = 77,3 \pm 2,3\ \%.$$

So gibt die Relation $k = 100\,\frac{J_{D_3}}{J_{H\alpha}}$ für Protuberanzen, die eine sichtbare Höhe von 5″ haben, ungefähr 80 % des Wertes k für die Chromosphäre, der gleich 100 % ist. Dies Ergebnis kann auf zwei verschiedene Weisen erklärt werden: entweder ist die Menge des Heliums in

* Astron. Nachr. **229**, 215, 1927.

Tabelle 6.

T_{abs}	P_{atm} 10^{-6}		10^{-8}		10^{-10}		10^{-12}		10^{-14}		10^{-16}		10^{-18}		10^{-20}	
	H	He	H	He	H	He	H	He	H	He	H	He	H	He	H	He
3000°	$5{,}8 \cdot 10^{-6}$	$3{,}2 \cdot 10^{-15}$	$5{,}8 \cdot 10^{-5}$	$3{,}2 \cdot 10^{-14}$	$5{,}8 \cdot 10^{-4}$	$3{,}2 \cdot 10^{-13}$	$5{,}8 \cdot 10^{-3}$	$3{,}2 \cdot 10^{-12}$	$5{,}8 \cdot 10^{-2}$	$3{,}2 \cdot 10^{-11}$	$5{,}8 \cdot 10^{-1}$	$3{,}2 \cdot 10^{-10}$	5,8	$3{,}2 \cdot 10^{-9}$	50	$3{,}2 \cdot 10^{-8}$
4000	$5{,}5 \cdot 10^{-3}$	$6{,}0 \cdot 10^{-10}$	$5{,}5 \cdot 10^{-3}$	$6{,}0 \cdot 10^{-9}$	$5{,}5 \cdot 10^{-1}$	$6{,}0 \cdot 10^{-8}$	5,5	$6{,}0 \cdot 10^{-7}$	49	$6{,}0 \cdot 10^{-6}$						
5000	$3{,}8 \cdot 10^{-1}$	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	3,8	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$	35	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$										
6000	6,3	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	54	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$												

Vollständige Ionisation des Wasserstoffs.

bezug auf die Menge des Wasserstoffs in den Protuberanzen geringer als in der Chromosphäre oder es findet dank der größeren optischen Tiefe der Schicht der Chromosphäre im Vergleich zu derjenigen der Protuberanzen eine Selbstumkehr der Linien $H\alpha$ und D_3 statt, welche bei der ersten Linie beträchtlicher ist.

Wir wollen jetzt den Koeffizienten t bei dem Gliede $(H - 50'')$, der gleich $+ 0{,}29 \pm 0{,}06$ ist, untersuchen.

k wird mit jeder Bogensekunde um 0,29 % größer, was 734 km ergibt; daher wird k bei $H = 37000$ km mit jeden 1000 km um $0{,}40 \pm 0{,}08$ % größer. Diese Änderung der Größe k mit der Höhe kann auf folgende zwei Weisen erklärt werden: entweder fällt die Intensität der Spektrallinie $H\alpha$ oder die Intensität der Linie D_3 wächst.

Man kommt auf den Gedanken, die Ursache der Veränderungen der Linienintensitäten in der Gasionisation zu suchen.

M. N. Saha erhielt folgende Formel*:

$$\log \frac{x^2}{1 - x^2} P = - \frac{U}{4{,}571\, T} + 2{,}5 \log T - 6{,}5, \qquad (15)$$

wo P den Gesamtdruck, x den Bruchteil der ionisierten Atome, U das Ionisationspotential, T die absolute Temperatur bedeuten. Für Wasserstoff hat man

$$U = 13{,}5 \text{ Volt} = 3{,}11 \cdot 10^5 \text{ cal},$$

für Helium

$$U = 24{,}5 \text{ Volt} = 5{,}65 \cdot 10^5 \text{ cal}.$$

Tabelle 6 ist nach Gleichung (15) mittels der angegebenen Werte berechnet; die Zahlen x sind in Prozenten ausgedrückt.

* Phil. Mag. **40**, 479, 1920.

Aus der Tabelle ersieht man mit Deutlichkeit, daß die Ursache der Veränderungen von k in der Verminderung der Intensität der Wasserstofflinie $H\alpha$ im Verhältnis zu der Linie D_3 des Heliums liegen kann. Natürlich kann diese Erklärung nur bei Annahme eines konstanten Verhältnisses zwischen den Partialdrucken bei den Gasen oder den Anzahlen ihrer Atome in der Volumeneinheit zutreffen. Die Bestimmung relativer Linienintensitäten derartiger Elemente, wie Ca, Ca^+, Sr, Sr^+ usw., mittels genauerer Methoden erlaubt mehrere interessante Schlüsse nicht nur über die Temperatur und den Atmosphärendruck, sondern auch über das Wesen der Protuberanzen zu ziehen.

Pulkowo, Sternwarte, April 1928.

Der zur van der Waals-Clausiusschen Gleichung führende notwendige integrierende Faktor der Thermodynamik als Funktion zweier Variabler.

Von A. Press in Washington.

(Eingegangen am 6. Februar 1928.)

Anstatt mit dem üblichen Postulat der Thermodynamik zu beginnen, daß ein allgemeiner integrierender Faktor

$$\mu = \frac{1}{\Theta} \tag{1}$$

existiert, der allen Bedingungen genügt, wollen wir versuchen, durch Integration zum Clausius-van der Waalsschen Gleichungstyp zu gelangen, indem wir mathematisch feststellen, welcher notwendige integrierende Faktor diese Gleichung liefert.

Die Grundgleichung der Thermodynamik lautet

$$dQ = dU + dW = \frac{\partial U}{\partial \Theta} d\Theta + \left(\frac{\partial U}{\partial v} + p\right) dv. \tag{2}$$

Wir werden daher mathematisch allgemein einen integrierenden Faktor

$$\mu = f(v, \Theta)^* \tag{1a}$$

ansetzen und dann hinterher sehen, wie μ aussehen muß, um die erwähnte Gleichung zu liefern. Augenscheinlich ist die Bedingung für ein vollständiges Differential, daß wir in (2)

$$\frac{\partial}{\partial v}\left\{\mu\left(\frac{\partial U}{\partial \Theta}\right)\right\} = \frac{\partial}{\partial \Theta}\left\{\mu\left(\frac{\partial U}{\partial v} + p\right)\right\} \tag{3}$$

setzen. Durch Ausführen der partiellen Differentiation gibt dies die Gleichung

$$p + \frac{\mu}{\frac{\partial \mu}{\partial \Theta}} \cdot \frac{\partial p}{\partial \Theta} + \frac{\partial U}{\partial v} = \frac{\frac{\partial \mu}{\partial v}}{\frac{\partial \mu}{\partial \Theta}} \cdot \frac{\partial U}{\partial \Theta}. \tag{3a}$$

Also muß Gleichung (3a) für alle möglichen Formen des integrierenden Faktors erfüllt sein.

---

* Vgl. Phil. Mag. 4, 1245—1249, 1927, Dezember.

Natürlich verschwindet die rechte Seite von (3a), wenn die Form (1) an die Spitze gestellt wird, so daß sich die Bedingungsgleichung auf

$$p + \frac{\partial U}{\partial v} = \Theta \frac{\partial p}{\partial \Theta} \tag{4}$$

reduziert. Zu einer einfachen Integration von (4) kommt man zunächst, wenn man wie im Falle des „idealen Gases" annimmt, daß

$$\frac{\partial U}{\partial v} = 0 \tag{5}$$

ist. Dann führt (4) zu der Gleichung

$$p \,.\, F(v) = \Theta. \tag{4a}$$

Für gewöhnlich setzen wir ferner

$$F(v) = \frac{v}{R}, \tag{5a}$$

so daß aus (4a)

$$pv = R\Theta \tag{4b}$$

wird.

Hingegen ist ein wichtigerer Fall der, daß die Voraussetzung (5) nicht gemacht wird; dann müssen wir (4) mit der Beschränkung (1) und

$$\frac{\partial U}{\partial v} = \text{Funktion von } v \text{ allein} \tag{5b}$$

lösen.

Die Lösung lautet dann

$$\left(p + \frac{\partial U}{\partial v}\right) \frac{F(v)}{\dfrac{\partial U}{\partial v}} = \Theta. \tag{4c}$$

Dies schließt jedoch die Clausiussche Temperaturfunktion ψ aus, wenn Gleichung (5b) gelten soll. Dagegen schließt sie die van der Waalssche Gleichung als Spezialfall ein.

Wenden wir uns daher dem allgemeineren Lösungstyp von (3a) zu und setzen vorläufig

$$\left.\begin{aligned} &\mu = VT, \\ \text{wo} \quad &V = \text{Funktion von } v \text{ allein und} \\ &T = \text{Funktion von } \Theta \text{ allein} \end{aligned}\right\} \tag{1b}$$

ist, so geht (3a) über in

$$p = \frac{T}{\dfrac{dT}{d\Theta}} \cdot \frac{\partial p}{\partial \Theta} + \frac{\partial U}{\partial v} = \frac{\dfrac{1}{V}\dfrac{dV}{dv}}{\dfrac{1}{T}\dfrac{dT}{d\Theta}} \cdot \frac{\partial U}{\partial \Theta}. \tag{3b}$$

Dies läßt sich nach den Heavisideschen Methoden auch folgendermaßen im Operatorkalkül darstellen:

$$\left(1+\frac{T}{\frac{dT}{d\Theta}}\cdot\frac{\partial}{\partial\Theta}\right)p+\frac{\partial U}{\partial v}=\frac{\frac{1}{V}\frac{dV}{dv}}{\frac{1}{T}\frac{dT}{d\Theta}}\cdot\frac{\partial U}{\partial\Theta}. \tag{3c}$$

Nehmen wir jetzt den zu ( ) in (3c) inversen Operator und führen die Operation links und rechts durch, so ergibt sich

$$\left\{p+(\,)^{-1}\cdot\frac{\partial U}{\partial v}\right\}\frac{V}{\frac{dV}{dv}}=(\,)^{-1}\cdot\frac{\frac{\partial U}{\partial\Theta}}{\frac{1}{T}\frac{dT}{d\Theta}}. \tag{3d}$$

Es wird sich zeigen, daß die Form (3d) zu einer Zustandsgleichung führt, die die von Clausius vorgeschlagene einschließt. Der inverse Operator

$$\frac{1}{\left(1+\frac{T}{\frac{dT}{d\Theta}}\cdot\frac{\partial}{\partial\Theta}\right)}$$

muß im Heavisideschen Sinne entwickelt werden.

Wir wollen hier eine einfache Lösungsmethode für (3d) mittels Operatorkalkül angeben, deren Grundlage schon vom Verfasser in den Trans. Roy. Society of Canada, Section III, 1927, S. 365ff. entwickelt wurde. Die Methode ist in der Tat wichtig für die Ableitung der Eigenwerte und Eigenfunktionen, die in der Schrödingerschen Wellenmechanik eine so wichtige Rolle spielen.

Machen wir wiederum die Annahme (5b), daß $\frac{\partial U}{\partial v}$ nur eine Funktion von v allein ist, so heißt das, daß der Operand von $(\,)^{-1}$ in (3d) von Θ unabhängig ist. Dies vereinfacht den Vorgang wesentlich. Wir können

$$\frac{1}{T}\cdot\frac{dT}{d\Theta}=\frac{1}{\tau} \tag{6}$$

setzen, wodurch der Operator

$$\left.\begin{aligned}(\,)^{-1}&=\frac{1}{1+\tau\Theta_1}\\ \text{mit }\Theta_1&=\frac{\partial}{\partial\Theta}\end{aligned}\right\} \tag{7}$$

wird. Θ_1^{-1} bedeutet $\int (\,)\,d\Theta$; daher wird sofort klar, daß die „algebraische" Entwicklung der ersten der Gleichungen (7)

$$(\,)^{-1} = \left(\frac{1}{\Theta_1}\cdot\frac{1}{\tau}\right) - \left(\frac{1}{\Theta_1}\cdot\frac{1}{\tau}\right)^2 + \cdots \tag{7a}$$

ergibt. Außerdem finden wir mit dem Heavisideschen Einheitsoperanden Θ^0, daß

$$\left(\frac{1}{\Theta_1}\cdot\frac{1}{\tau}\right)^n \cdot \Theta^0 = \frac{1}{n!}\{\lg(wT)\}^n \tag{7b}$$

ist, wo w eine beliebige Funktion von v darstellt.

Das w tritt auf, weil der Operator ein partieller ist, nämlich

$$\frac{\partial}{\partial\Theta} = \Theta_1.$$

Wir finden so

$$\begin{aligned}(\,)^{-1}\cdot\frac{\partial U}{\partial v} &= \frac{\partial U}{\partial v}\left[\lg(wT) - \frac{1}{2!}\{\lg(wT)\}^2 + \cdots\right]\\ &= \frac{\partial U}{\partial v}(1 - e^{-\lg wT}) = \frac{\partial U}{\partial v}(1 + wT).\end{aligned} \tag{7c}$$

Die Lösung ist hier ganz allgemein ausgeführt worden, da T als Funktion von Θ bisher nicht festgelegt wurde. Aus Gleichung (3d) wird so:

$$\left[p + (1+wT)\cdot\frac{\partial U}{\partial v}\right]\frac{V}{\dfrac{dV}{dv}} = (\,)^{-1}\cdot\frac{\dfrac{\partial U}{\partial\Theta}}{\dfrac{1}{T}\dfrac{dT}{d\Theta}}. \tag{3e}$$

Will man nun eine Gleichung vom Clausiusschen Typ haben, so läßt sich T bestimmen, da die rechte Seite von (3e) gleich $R\Theta$ gesetzt werden kann. Wir haben dann

$$\frac{1}{1 + \dfrac{T}{\dfrac{dT}{d\Theta}}\cdot\dfrac{\partial}{\partial\Theta}}\cdot\frac{\dfrac{\partial U}{\partial\Theta}}{\dfrac{1}{T}\dfrac{dT}{d\Theta}} = R\Theta. \tag{8}$$

Führen wir auf beiden Seiten von (8) die zu ( ) inverse Operation aus, so erhalten wir mit (6)

$$\tau\cdot\frac{\partial U}{\partial\Theta} = \left(1 + \tau\frac{\partial}{\partial\Theta}\right)R\Theta = R(\Theta + \tau). \tag{8a}$$

Nach τ aufgelöst, gibt das

$$\frac{1}{\tau} = \frac{d}{d\Theta}\lg T = \frac{\dfrac{\partial U}{\partial\Theta} - R}{R\Theta}$$

und integriert

$$T = \frac{e^{\frac{1}{R}\int \frac{\partial U}{\partial \Theta} \cdot \frac{d\Theta}{\Theta}}}{\Theta}. \tag{8b}$$

Für den integrierenden Faktor μ zeigt sich also, daß er von zwei Variablen abhängt. Setzen wir

$$V = v - b, \tag{9}$$

so wird der integrierende Faktor

$$\mu = (v-b) \cdot \frac{e^{\frac{1}{R}\int \frac{\partial U}{\partial \Theta}\frac{d\Theta}{\Theta}}}{\Theta} = VT \tag{1b}$$

und die Zustandsgleichung endlich

$$\underline{\left[p + \left(1 + \frac{w}{\Theta} e^{\frac{1}{R}\int \frac{\partial U}{\partial \Theta}\frac{d\Theta}{\Theta}}\right)\frac{\partial U}{\partial v}\right](v-b) = R\Theta.} \tag{10}$$

Es zeigt sich, daß die Clausiussche ψ-Funktion nur ein Spezialfall der Funktion ( ) in (10) ist, in dem w als Funktion von v durch eine Konstante ersetzt ist.

Gleichung (10) vereinfacht sich sehr, wenn die spezifische Wärme bei konstantem Volumen $\frac{\partial U}{\partial \Theta}$ temperaturunabhängig gewählt wird. Jedenfalls zeigt Gleichung (10) auch in der einfacheren Form, daß die Clausiussche ψ-Funktion auf der Annahme eines Gesetzes für die spezifische Wärme bei konstantem Volumen beruht.

Diese Auseinandersetzungen sind insofern von besonderer Wichtigkeit, als sie die Notwendigkeit betonen, μ als Funktion zweier Variabler und nicht wie bisher von einer Variablen anzusehen. Dies bedeutet, daß das Wiensche Gesetz und die Boltzmannsche adiabatische Invariante in dieser Richtung verallgemeinert werden müssen.

Die Sedimentationszeit kleiner Teilchen in einer Flüssigkeit.

Von **Warren Weaver** in Madison, Wis.

(Eingegangen am 2. April 1928.)

Im Anschluß an eine Arbeit von Fürth wird die Frage der oberen Grenze für die Sedimentationszeit kleiner Teilchen nochmals diskutiert.

Die Sedimentation kleiner Teilchen in einer Flüssigkeit wurde schon in drei früheren Arbeiten* behandelt. Die beiden letzten beschäftigen sich insbesondere mit der Frage nach der Zeit, die vergeht, bis eine anfangs gleichförmige Verteilung in die exponentielle stationäre Verteilung übergegangen ist. In diesen Arbeiten wurde gezeigt, daß der stationäre Zustand unter allen Umständen nach einer Zeit erreicht ist, die ein Teilchen mit Stokesscher Geschwindigkeit braucht, um die doppelte Höhe der Flüssigkeit zu durchfallen. Verschiedene Forscher** haben das Vorhandensein der exponentiellen Verteilung in Frage gestellt und Versuche angegeben, nach denen nach noch so langer Zeit die Teilchendichtigkeit in allen Tiefen fast die gleiche bleibt. Es ist daher von Wichtigkeit zu wissen, ob sie wirklich so lange gewartet haben, bis der stationäre Zustand erreicht war.

Die Diffusion kleiner Teilchen unter dem Einfluß der Schwerkraft ist auch von R. Fürth*** behandelt worden. In seiner Arbeit kommt er zu dem Ergebnis (S. 359), daß für kleine Fallgeschwindigkeiten c und für große Diffusionskoeffizienten D Fall und Diffusion „Hand in Hand" gehen, so daß der stationäre Zustand im wesentlichen nach einer Zeit erreicht sein wird, in der ein Teilchen von der Oberfläche der Flüssigkeit zum Boden fällt. Für diesen Fall kleiner c und großer D setzt er also die Sedimentationszeit angenähert gleich H/c, wo H die Höhe der Flüssig-

---

* M. Mason und W. Weaver, Phys. Rev. **23**, 412, 1924. — W. Weaver, ebenda **27**, 499, 1926. — W. Weaver, ZS. f. Phys. **43**, 296, 1927.

** E. F. Burton und E. Bishop, Proc. Roy. Soc. (A) **100**, 414, 1921/22. — E. F. Burton und J. E. Currie, Phil. Mag. **47**, 72, 1924.

*** R. Fürth, ZS. f. Phys. **40**, 351, 1926.

keit bedeutet. Dieser Schluß stimmt mit der oben angegebenen allgemeinen Regel überein. Für größere c oder kleinere D setzt er jedoch die Sedimentationszeit proportional H^2 (S. 360).

In meiner letzten Arbeit wies ich den Fehler in der Schlußweise, die zur Proportionalität mit H^2 führt, nach und wiederholte und bewies etwas sorgfältiger als zuvor meine ursprüngliche Regel, nach der die Sedimentationszeit immer kleiner als $2H/c$ sein soll. Neuerdings* hat nun Fürth wiederum diese Sedimentationszeit diskutiert. In dieser letzten Arbeit hält Fürth meine Regel für kleine Werte des Parameters

$$\alpha = \frac{D}{cH}$$

für richtig, stellt aber fest, daß sie nicht mehr anwendbar ist, wenn α größer wird. Dagegen soll für den Fall, daß α nicht klein ist, die Zeit proportional H^2 werden. Es scheint also, als ob er seine Ansicht völlig geändert hätte**.

Wegen dieser etwas verwirrten Lage scheint eine nochmalige Diskussion der Frage notwendig, wobei zu hoffen ist, daß sie endgültig sein möge.

Ich möchte zu allererst darauf hinweisen, daß meine Regel nur eine obere Grenze der Sedimentationszeit gibt und in keiner Weise eine Proportionalität der Sedimentationszeit selbst zu irgend einer Potenz der Tiefe H postuliert. Würde nur ein endliches Gebiet für die Größe α betrachtet, so brauchte die Proportionalität zwischen der Sedimentationszeit und H^2 der Feststellung nicht zu widersprechen, daß $2H/c$ eine obere Grenze für die Sedimentationszeit sein soll. Zweitens möchte ich erneut betonen, daß sich die Regel auf jeden α-Wert bezieht. Ich hoffte, dies in meiner zweiten Arbeit*** klar gemacht zu haben. Die Ableitung in der dritten Arbeit**** beschränkt sich allerdings auf den Fall kleiner α, weil für große α Fürth zu denselben Ergebnissen wie ich gekommen war. Die Gültigkeit der Regel wurde folgendermaßen festgestellt:

---

* R. Fürth, ZS. f. Phys. **45**, 83, 1927.

** Am Ende des ersten Absatzes auf S. 84 sagt er, daß „für große α die Sedimentationszeit proportional H, für kleine α proportional H^2 ist". Dies stimmt mit seiner früheren Arbeit überein, aber nicht mit den Ableitungen des Absatzes selbst, in dem es sich befindet und scheint ein Druckfehler zu sein.

*** W. Weaver, Phys. Rev. **27**, 499, 1926.

**** W. Weaver, ZS. f. Phys. **48**, 296, 1927.

In der zweiten Arbeit* wurde gezeigt, daß unabhängig von dem Werte von α

$$H(y,t') < 16\,\alpha^2\pi e^{\frac{2y-t'}{4\alpha}}\left(1+e^{-\frac{1}{2\alpha}}\right)e^{-k}\frac{1+2\pi\alpha-e^{-k}}{(1-e^{-k})^2}$$

ist, wo $H(y,t')$ den Wert des zeitabhängigen Gliedes in einer Tiefe $x = Hy$ unter der Flüssigkeitsoberfläche und zur Zeit $t = Ht'/c$ bedeutet. Der Parameter k der Formel hat den Wert $\alpha\pi^2 t'$. Diese obere Grenze für das zeitabhängige Glied wurde für den Fall kleiner α zu einem gleichwertigen Ausdruck reduziert, der sich für den Fall, daß t' den Wert 2 überstieg, als sehr klein ergab. Daß für große α die Sedimentationszeit kleiner als die doppelte Fallzeit ist, wurde aus den Figuren der ersten Arbeit** geschlossen.

Um die ganze Sache einheitlich betrachten zu können, habe ich den Wert der rechten Seite obiger Ungleichung für α-Werte von 2 bis herunter zu 10^{-6} für $y = 1$ und für t' gleich 0,5, 1,0, 1,5 und 2,0 berechnet. Diese Werte sind in der folgenden Tabelle gegeben. Die in ihr fehlenden Zahlen sind alle größer als 10^{20}.

	$t' = 0{,}5$	$t' = 1{,}0$	$t' = 1{,}5$	$t' = 2{,}0$
$\alpha = 2$	$3 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-14}$
$\alpha = 1$	6	$4 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$
$\alpha = 0{,}5$	$3 \cdot 10$	2	$7 \cdot 10^{-1}$	$7 \cdot 10^{-3}$
$\alpha = 10^{-1}$	$9 \cdot 10$	7	$9 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$
$\alpha = 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^{8}$	$1 \cdot 10^{4}$	$3 \cdot 10^{-2}$
$\alpha = 10^{-4}$	—	—	—	$3 \cdot 10^{-4}$
$\alpha = 10^{-6}$	—	—	—	$3 \cdot 10^{-6}$

Aus den Angaben dieser Tabelle folgt deutlich, daß für $t' = 2$ das zeitabhängige Glied klein ist, was auch α für einen Wert haben mag. Das zeitabhängige Glied ist im Augenblick $t' = 2$ am größten, wenn α ungefähr 0,1 ist. Hier ist die obere Grenze selbst ungefähr 0,1. Jedoch muß man bedenken, daß diese Zahlen für den ungünstigsten Fall berechnet sind, nämlich $y = 1$, oder für den Röhrenboden. Die erste Arbeit** bringt Kurven, die den Sedimentationsvorgang für diesen Fall $\alpha = 0{,}1$ zeigen; aus ihnen geht hervor, daß selbst in diesem Falle der Endzustand im wesentlichen bei $t' = 2$ erreicht ist. Die Angaben der Tabelle für $t' = 2$ lassen erkennen, daß, wie es in der Tat der Fall ist,

* W. Weaver, Phys. Rev. **27**, 499, 1826.
** M. Mason und W. Weaver, Phys. Rev. **23**, 412, 1924.

die obere Grenze für α-Werte, die jenseits der betrachteten liegen, noch kleiner ist. Die Regel, wie sie ursprünglich abgeleitet und hier wiederholt wurde, gilt also für alle Fälle.

Interessant ist noch die Bemerkung, daß H. Rinde in seiner vor kurzem veröffentlichten Dissertation über Goldsole * über die Sedimentationszeit von Teilchen berichtet, für die $\alpha = 0{,}16$ und $\alpha = 0{,}41$ ist, und diese Zeit im Einklang mit der oben angegebenen Regel findet.

University of Wisconsin, Department of Mathematics, März 1928.

* The Distribution of Size of Particles in Gold Sols, Upsala 1928.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Untersuchungen über das negative Stickstoffbandenspektrum.

Von **L. S. Ornstein** und **W. R. van Wijk** in Utrecht.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Mai 1928.)

Es werden die Intensitäten in den $\dot{N}_2$-Banden 3914, 4278, 3884 und 4237 Å untersucht. Für das Verhältnis der ungeradzahligen zu den geradzahligen Termen wird 2 : 1 gefunden. Es stellt sich heraus, daß die Intensitätsverteilung in den Banden durch eine Boltzmannfunktion darzustellen ist. Der Dublettabstand wird gemessen und mit der Hundschen Theorie verglichen.

Nachdem unserem Institut durch eine Spende von der Rockefeller Education Board eine große Gitteraufstellung zur Verfügung gestellt war, lag es nahe, unsere Intensitätsmessungen auch auf das Gebiet der Bandenspektra auszudehnen.

Als erstes Beispiel einer derartigen Untersuchung wählten wir die Messung des negativen Stickstoffbandenspektrums *.

Einer der Gründe dafür war eine Unterredung mit Dr. Mecke, der es für gut hielt, daß die von R. Sewig im Bonner Institut ausgeführten Intensitätsmessungen ** von uns nochmals wiederholt würden, da er meinte, daß diese Messungen nicht in allen Punkten als einwandfrei zu betrachten seien.

Wir haben dieser Anregung um so lieber Folge geleistet, als es uns interessierte, inwieweit die Intensitätsverteilung in den Banden durch den Maxwell-Boltzmannschen Satz mitbestimmt ist.

Experimentelles. Als Lichtquelle diente ein mit Stickstoff unter etwa 0,5 mm Druck gefülltes Rohr mit spaltförmiger Hohlkathode aus Nickelblech von 10 bei 3 mm.

Der spaltförmige Einschnitt der Hohlkathode wurde auf dem Spalt des Gitters abgebildet.

Die Intensität der Strahlung war bei dieser Anordnung eine solche, daß bei einer Stromstärke von 16 mA und einer Spannung von 120 Volt am Rohr eine Beleuchtungszeit von 3 Stunden genügte, um die intensivste Bande 3914 normal exponiert in dritter Ordnung zu erhalten.

---

* Die negativen Stickstoffbanden sind von Maria Faßbender eingeordnet worden, ZS. f. Phys. **30**, 73, 1927.

** R. Sewig, ebenda **35**, 511, 1926.

Die in den verschiedenen Ordnungen während einer Exposition erhaltenen Platten wurden zusammen mit einer Platte aus demselben Paket, auf die wir in einem Prismenspektrograph mittels Spaltbreiten-Variation 12 Schwärzungsmarken aufgebracht hatten, 8 Minuten in 1:20 Rodinal von 18° entwickelt.

Die Platten wurden mit dem Mollschen Photometer unseres Instituts durchphotometriert.

Zur Bestimmung des Intensitätsverlaufs haben wir in den meisten Fällen die Maximalschwärzung der Linien gemessen, bei einigen Platten außer dieser Maximalschwärzung auch den Flächeninhalt der Linien bestimmt.

Die Bandenlinien zeigen für größere Laufzahlen eine Dublettstruktur. Sowohl zur Messung der Dublettabstände als auch um die maximale Schwärzung richtig zu bestimmen, war es notwendig, die Gesamtintensitätskurve des Dubletts in die zwei einzelnen Intensitätskurven der Komponenten zu zerlegen. Wie auch früher von W. C. van Geel* mitgeteilt wurde, verfährt man dabei so, daß man die Lage der Symmetriegeraden der beiden Komponenten in erster Annäherung abschätzt, dann die ungestörte Hälfte der Intensitätskurve an dieser Geraden spiegelt und in jedem Punkte der Gesamtintensitätskurve die so erhaltene Intensität der ersten Spektrallinie abzieht.

Dieses Verfahren wiederholt man so lange, bis die durch Abziehen gewonnene Intensitätskurve der zweiten Komponente mit der durch direktes Umspiegeln ihrer ungestörten Seite konstruierten, zusammenfällt.

Eine Kontrolle liefert die Halbwertsbreite der analysierten Kurven, welche für gleichartige Linien die gleiche sein muß.

Dies Verfahren müßte im vorliegenden Falle noch etwas abgeändert werden, weil das Gitter in dritter Ordnung etwas asymmetrische Linien lieferte. Es wurde deshalb nicht die Linie gespiegelt, sondern die ungestörte Seite der zweiten Komponente an die der ersten angeschoben, was in diesem Falle möglich ist, da die Komponenten einander gleich sind. So findet man dann in erster Annäherung die Form der im Gitter entstehenden Linie. Diese wird dann gerade wie im vorigen Falle benutzt, um die experimentell bestimmte Intensitätskurve des Dubletts zu zerlegen, was hier durch einen schnellkonvergierenden Prozeß möglich ist.

Um der allmählichen Aufspaltung der Linien in der Bande bei Benutzung der Maximalschwärzung in den Dubletts Rechnung tragen zu

---

* W. C. van Geel, ZS. f. Phys. **47**, 615, 1928.

können, wurden in genannter Weise einige Linien analysiert und das Verhältnis der direkt gemessenen (gestörten) Maximalintensität zu der aus

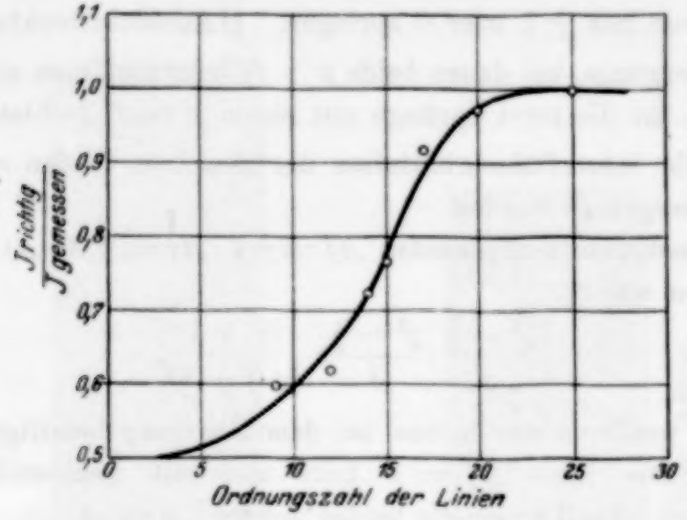


Fig. 1.

der Analyse gefundenen (richtigen) Intensität als Funktion der Laufzahlen aufgetragen, wobei wir die Kurve Fig. 1 erhielten. (Man sieht leicht ein, daß die Kurve die Geraden $\frac{J_W}{J_\varrho} = 1$ und 0,5 berühren muß.) Mit Hilfe dieser graphischen Darstellung kann dann das richtige Intensitätsverhältnis aus dem gemessenen abgelesen werden. Es ist somit die Analyse aller Dubletts überflüssig, was eine große Arbeitsersparnis bedeutet.

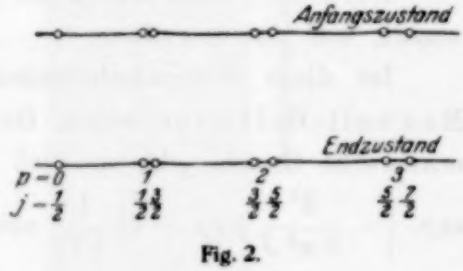


Fig. 2.

Meßergebnisse. Zum besseren Verständnis der Resultate wird es gut sein, hier kurz auf die theoretische Deutung der betreffenden Bandenspektren einzugehen *.

In der Fig. 2 bedeuten die Kreise die einzelnen Energiezustände. Zu jeder Rotationsquantenzahl $p > 0$ gehören zwei Zustände, weil der Elektronenselbstdrehimpuls $s = \frac{1}{2}$ sich entweder parallel oder antiparallel gegen den Rotationsvektor $\overline{p}$ einstellen kann und so bei jedem p zu zwei neuen Quantenzahlen $j = p \pm \frac{1}{2}$ Anlaß gibt.

Der Gesamtelektronenumlaufdrehimpuls ist Null und bewirkt also keine Aufspaltung der Terme.

* R. S. Mulliken, Phys. Rev. **30**, 138, 1927, Nr. 2.

Die Übergänge sind nun folgenden Auswahlregeln unterworfen:

I. Es darf p sich nur um $+1$ (P-Zweig) oder -1 (R-Zweig) ändern.

II. j kann mit ± 1 oder 0 springen. (Linienfeinstruktur.)

Für Übergänge, bei denen beide $p > 0$, bekommt man also Triplettfeinstruktur; für die zwei Sprünge mit einem $p = 0$ Dubletts.

Auch die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Linien sind von der Theorie vorhergesagt worden.

Die Feinstrukturkomponenten $\Delta j = \pm 1 : \Delta j = \pm 1 : \Delta j = 0$ sollen sich verhalten wie

$$\frac{j^2 - \frac{1}{4}}{j} : \frac{j^2 - \frac{1}{4}}{j} : \frac{2j+1}{4j(j+1)},$$

wobei j den größeren der beiden an dem Übergang beteiligten j-Werte bezeichnet. Die Linie $\Delta j = 0$ tritt also mit wachsendem j (d. h. wachsendem p) schnell gegen die beiden andern Linien $\Delta j = \pm 1$ zurück, wodurch man keine Tripletts, sondern Dubletts findet, da erst für große p (etwa 10) die Feinstruktur zu beobachten ist.

Addiert man die Intensitäten, so bekommt man $2p$. (p ist wieder die größere der in Betracht kommenden p's.) Unter Vernachlässigung der durch s bewirkten Aufspaltung sollen also die durch p dividierten Intensitäten der Bandenlinien einander gleich sein*, wenn man von der verschiedenen Wahrscheinlichkeit der einzelnen Anfangszustände absieht.

Der erste Punkt, der in der vorliegenden Arbeit in Betracht gezogen wurde, war nun folgender:

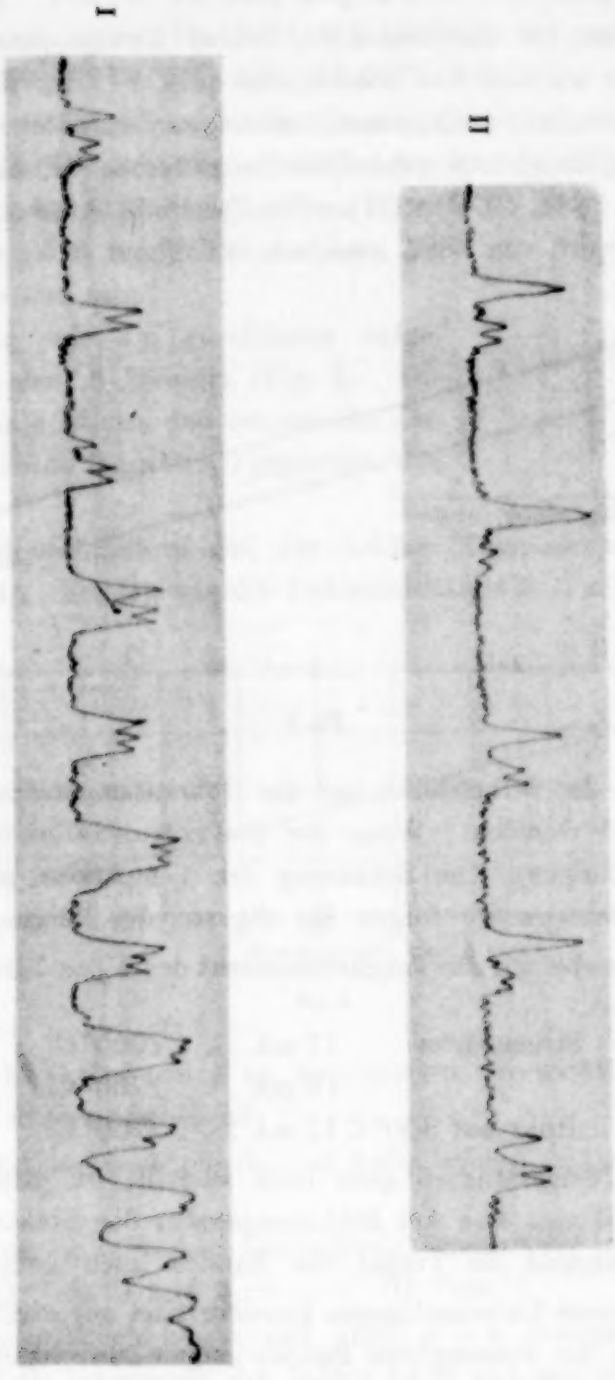
Ist diese Wahrscheinlichkeitsverteilung der Anfangszustände dem Maxwell-Boltzmannschen Gesetz unterworfen? Wenn das Boltzmannsche Gesetz gilt, so wird die Besetzung der Niveaus proportional $\exp\left\{-\frac{h^2}{8\pi^2 J} p(p+1)\frac{1}{kT}\right\}$ sein. (h Plancksche Zahl, J Trägheitsmoment, k Boltzmannsche Konstante, T absolute Temperatur.)

Die Intensitäten der Linien verhalten sich deshalb nach vorigem wie p (für den R-Zweig) oder $p+1$ (für den P-Zweig) $\times$ exp.

$$\left\{-\frac{h^2}{8\pi^2 J} p(p+1)\frac{1}{kT}\right\}.$$

(Wahrscheinlichkeit des Zustandes multipliziert mit der Ausstrahlungs-

* Für den R-Zweig ist p, also die Rotationsquantenzahl, der Anfangszustand, für den P-Zweig der Endzustand.



Photogramm der negativen Stickstoffbande 3914 Å dritter Ordnung.

wahrscheinlichkeit.) Um dies zu prüfen, haben wir als Abszisse $p(p+1)$ gegen $\log \frac{\text{Intensität}}{p}$ bzw. $\log \frac{\text{Intensität}}{p+1}$ als Ordinate aufgetragen.

Wir fanden für die Linien der beiden Zweige eine und dieselbe Gerade, von der wir hier eine wiedergeben (Fig. 3). Zur Kontrolle wurde die Intensität in den verschiedenen Ordnungen des Gitters bestimmt, wobei die Neigung die gleiche war. Dasselbe gilt auch für alle untersuchten Banden (3914, 3884, 4278, 4237). Von Bande 3914 haben wir 5 Platten durchphotometriert, von 3884 zwei, von 4278 und 4257 je eine.

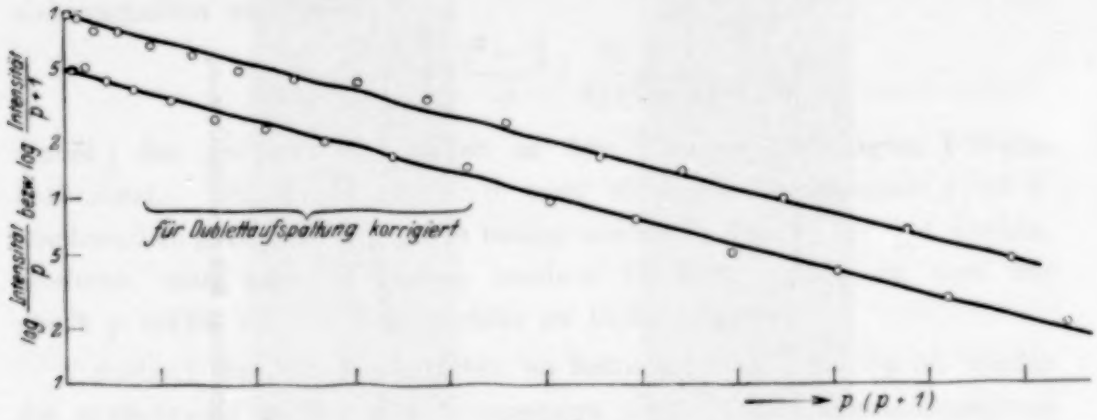


Fig. 3.

Änderung der Stromstärke und der Röhrentemperatur änderte auch die Neigung der Geraden. Wenn der Boltzmannsche Satz gilt, kann man aus der Neigung eine Schätzung der Temperatur ableiten. Wir lassen einige Zahlenwerte folgen für die aus der Neigung berechneten Temperaturen, wobei wir das Trägheitsmoment des $\overset{+}{N}_2$ zu $1{,}34 \cdot 10^{-39}$ g/cm² berechnen *.

Stromstärke	17 mA . . .	1900° C
„	19 mA . . .	1700° C,
Rohr auf 300° C	17 mA . . .	2700° C.

Daß die Temperatur so ganz hoch ausfällt, ist jedoch nicht verwunderlich, weil man eine Art Mitteltemperatur der Elektronen und des Gases mißt, während die Träger der Banden auch geladene Teilchen sind ($\overset{+}{N}_2$). Nähere Untersuchungen hierüber sind angestellt.

Die Linien der untersuchten Banden zeigen abwechselnde Intensität, so daß man nicht eine, sondern zwei einander parallele Geraden bekommt,

* Das Trägheitsmoment haben wir aus Frl. Faßbenders Messungen graphisch berechnet durch Auftragen der Wellenzahl der Rotationsterme gegen $p(p+1)$. Es entsteht eine Gerade, deren Neigung das Trägheitsmoment gibt.

welche um log 2,0 verschoben sind. Daraus folgt, daß das statistische Gewicht der Terme mit ungerader Rotationsquantenzahl das Doppelte der mit gerader ist. Das für die einzelnen Banden erhaltene Verhältnis der statistischen Gewichte ist: für 3914 : 2,0 (weitaus die genaueste Bestimmung); 3884 : 1,9; 4278 : 2,1; und für 4237 : 2,0.

Als folgende Frage wurde die Messung der Dublettabstände durch Analysierung der Intensitätskurve behandelt. Nach der Theorie* sollten die von s herrührenden Spaltungen linear mit p zunehmen, also gleich αp für den Anfangs-, βp für den Endzustand sein.

Betrachten wir die gezeichnete aufgespaltene Linie des P-Zweiges (Fig. 4). Die gestrichelte Linie ist bei den gemessenen Dubletts $p > 20$ schon längst $= 0$ gegenüber den beiden andern.

Fig. 4.

Der Wellenzahlunterschied der beiden Komponenten $b - a$ wird $\alpha p - \beta(p + 1)$. Setzten wir die Dublettabstände $b - a$ der gemessenen

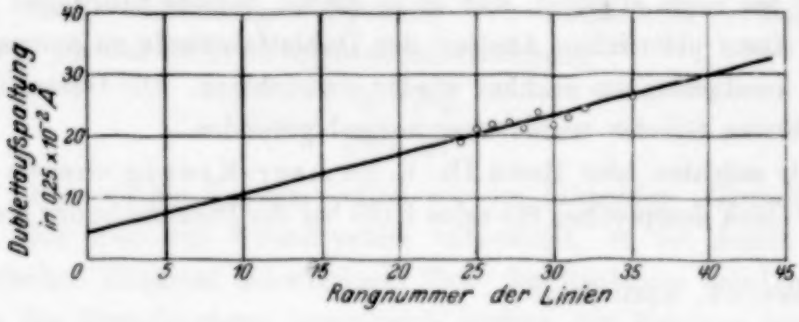


Fig. 5.

P-Linien als Funktion von p an, so erhielten wir wirklich eine Gerade, die in Fig. 5 wiedergegeben ist.

Extrapolation bis an die $(b - a)$-Achse gibt β und aus der Neigung folgt $\alpha - \beta$.

Aus dieser graphischen Darstellung fanden wir durch Schätzung $\alpha = -5 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $\beta = -7 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Daß wir wirklich $b - a$ und nicht $a - b$ gemessen haben, folgt daraus, daß b die intensivere der beiden ist** und daß die violette Komponente der Dubletts stärker war als die rote, wie an der großen Zahl

* F. Hund, ZS. f. Phys. **42**, 93, 1927.

** Vgl. auch die unter Fußnote *, S. 317, genannte Arbeit von R. S. Mulliken.

der Linien deutlich zu beobachten ist, obwohl die Abweichung innerhalb des Meßfehlers liegt.

Schließlich haben wir auch mit Hilfe einer energetisch geeichten Lampe die Verhältnisse der Gesamtintensität einzelner Banden zueinander bestimmt. Das Resultat ist, daß die Banden 3914 : 4278 : 3884 : 4237 sich verhalten wie 52 : 12 : 2,7 : 1, oder in der mehr übersichtlichen Darstellung ins Kernschwingungsschema eingezeichnet, wie es Fig. 6 zeigt.

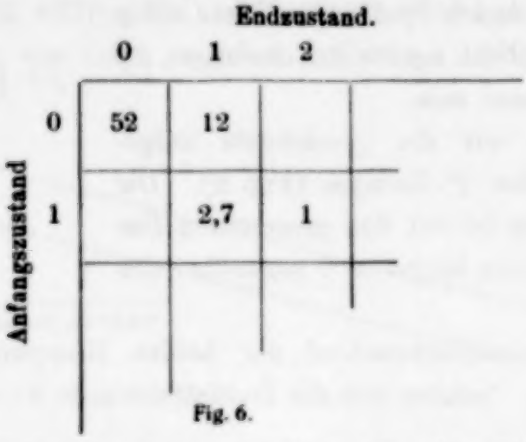


Fig. 6.

Es sei noch erwähnt, daß es in diesen Banden Störungen gibt, die sich in einem plötzlichen Anstieg der Dublettabstände zu anomal großen Werten kundgeben, um nachher wieder abzunehmen. Die Gesamtintensität der gestörten Glieder wurde aber normal gefunden.

Wir möchten hier Herrn Dr. R. de Laer-Kronig unseren verbindlichsten Dank aussprechen für seine Hilfe bei der Diskussion der Messungen.

Utrecht, April 1928.

Über die Beziehung zwischen den Integralen der quantenmechanischen Bewegungsgleichungen und der Schrödingerschen Wellengleichung.

Von V. Fock *, zurzeit in Göttingen.

(Eingegangen am 1. Mai 1928.)

Es wird der Satz aufgestellt: Wenn die Funktionen $\psi_n(q,t)$ $(n = 1, 2 \ldots)$ der Schrödingerschen Gleichung genügen und für $t = 0$ die Eigenschaft haben, daß sie ein vollständiges normiertes Orthogonalsystem bilden, bleibt diese Eigenschaft für alle t bestehen (Satz 1). Ferner wird der Satz ausgesprochen, daß die Eigenfunktionen eines Operators, welcher einem Integral der Bewegungsgleichungen entspricht, so normiert werden können, daß sie der Schrödingerschen Gleichung genügen (Satz 2). Als Beispiel für die Anwendung des Satzes 2 wird der harmonische Oszillator behandelt, dessen instantane Periode eine quadratische Funktion der Zeit ist.

§ 1. Der mathematische Teil der Lösung eines quantenmechanischen Problems, und zwar auch in dem Falle, wo die Hamiltonsche Funktion die Zeit explizite enthält, reduziert sich im wesentlichen auf die Ermittlung eines vollständigen Systems von normierten orthogonalen Funktionen, die der Schrödingerschen Gleichung

$$H\psi + \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \psi}{\partial t} = 0 \tag{1}$$

genügen. Ein solches System wollen wir im folgenden „Grundsystem" nennen. Hat man ein Grundsystem aufgestellt, so ist damit der in mathematischer Hinsicht schwierigste Teil des Problems erledigt, denn mit Hilfe des Grundsystems lassen sich erstens die Matrizen berechnen, welche den Bewegungsgleichungen genügen, zweitens die Übergangswahrscheinlichkeiten, und endlich, wie in einer demnächst erscheinenden Arbeit des Verfassers gezeigt werden soll, läßt sich dann auch die allgemeine Lösung der Diracschen statistischen Gleichung finden.

Falls der Energieoperator H die Zeit nicht explizite enthält, kann man ein Grundsystem sofort hinschreiben, wenn man nur die Eigenfunktionen von H kennt. Bezeichnet man diese Funktionen mit $\varphi_1(q)$, $\varphi_2(q) \ldots$ **, so genügt $\varphi_n(q)$ der Gleichung

$$H\varphi_n = W_n \varphi_n, \tag{2}$$

---

* International Education Board Fellow.

** Alle Formeln bleiben auch im Falle mehrerer Veränderlichen gültig; die hier gewählte Schreibweise $\varphi_n(q)$ usw. ist nur als eine Abkürzung anzusehen.

und die Funktionen

$$\psi_n(q,t) = e^{-\frac{2\pi i}{h} W_n t} \varphi_n(q) \tag{3}$$

bilden offenbar ein Grundsystem. Nun kann man ein Grundsystem auch dann aufstellen, wenn der Energieoperator H die Zeit explizite enthält. Es läßt sich nämlich der folgende Satz beweisen:

Satz 1. Es sei ein vollständiges normiertes Orthogonalsystem

$$\varphi_1(q),\ \varphi_2(q)\ldots$$

gegeben. Die Lösung der Schrödingerschen Gleichung (1), welche sich für $t = 0$ auf $\varphi_n(q)$ reduziert, sei mit $\psi_n(q,t)$ bezeichnet. Dann ist das Funktionensystem $\psi_n(q,t)$ für alle t vollständig, normiert und orthogonal, d. h. die Funktionen $\psi_n(q,t)$ bilden ein Grundsystem.

Wir beweisen zunächst, daß die Funktionen $\psi_n(q,t)$ für alle t normiert und orthogonal bleiben. Zu diesem Zwecke betrachten wir das Integral

$$a_{mn} = \int \bar{\psi}_m(q,t)\,\psi_n(q,t)\,\varrho(q)\,dq \tag{4}$$

[$\varrho(q)$ Dichtefunktion im q-Raum]

und berechnen seine Ableitung nach der Zeit t. Wir haben

$$\frac{da_{mn}}{dt} = \int \bar{\psi}_m \frac{\partial \psi_n}{\partial t}\,\varrho\,dq + \int \frac{\partial \bar{\psi}_m}{\partial t}\,\psi_n \varrho\,dq$$

$$= \frac{2\pi i}{h}\left\{-\int \bar{\psi}_m H \psi_n \varrho\,dq + \int \psi_n \overline{H\psi}_m \varrho\,dq\right\} = 0, \tag{5}$$

da die ψ_n der Gleichung (1) genügen und der Operator H selbstadjungiert ist. Für $t = 0$ ist aber

$$a_{mn} = \delta_{mn}, \tag{6}$$

folglich gilt die Gleichung (6) für alle t.

Etwas umständlicher ist der Beweis der Vollständigkeit des Funktionensystems ψ_n.

Wir setzen

$$S_t(f,g) = \sum_{n=1}^{\infty} \int \bar{\psi}_n f \varrho\,dq \int \psi_n \bar{g} \varrho\,dq, \tag{7}$$

wo f und g zwei quadratisch integrierbare Funktionen sind. Für $t = 0$ ist das Funktionensystem ψ vollständig und der Ausdruck (7) gleich

$$Q(f,g) = \int f \bar{g} \varrho\,dq. \tag{8}$$

Wir bezeichnen mit $\frac{dS_t(f,g)}{dt}$ den vollständigen Differentialquotienten von (7) und mit $\frac{\partial S_t}{\partial t}(f,g)$ den „partiellen" Differential-

quotienten, d. h. die Ableitung, unter der Voraussetzung genommen, daß f und g die Zeit nicht enthalten. Wir haben dann

$$\frac{dS_t(f,g)}{dt} = \frac{\partial S_t}{\partial t}(f,g) + S_t\left(\frac{\partial f}{\partial t}, g\right) + S_t\left(f, \frac{\partial g}{\partial t}\right). \tag{9}$$

Wir wollen den Ausdruck $\frac{\partial S_t}{\partial t}(f,g)$ berechnen. Wir haben

$$\begin{aligned}\frac{\partial S_t}{\partial t}(f,g) &= \sum_{n=1}^{\infty}\left\{\int\frac{\partial\bar{\psi}_n}{\partial t} f\varrho\,dq\int\psi_n\bar{g}\varrho\,dq + \int\bar{\psi}_n f\varrho\,dq\int\frac{\partial\psi_n}{\partial t}\bar{g}\varrho\,dq\right\}\\ &= \frac{2\pi i}{h}\sum_{n=1}^{\infty}\left\{\int f\overline{H\psi_n}\varrho\,dq\int\psi_n\bar{g}\varrho\,dq - \int\bar{\psi}_n f\varrho\,dq\int H\psi_n\bar{g}\varrho\,dq\right\}\\ &= \frac{2\pi i}{h}\sum_{n=1}^{\infty}\left\{\int\bar{\psi}_n Hf\varrho\,dq\int\psi_n\bar{g}\varrho\,dq - \int\bar{\psi}_n f\varrho\,dq\int\psi_n\overline{Hg}\varrho\,dq\right\},\end{aligned}$$

d. h.

$$\frac{\partial S_t}{\partial t}(f,g) = \frac{2\pi i}{h}\left\{S_t(Hf,g) - S_t(f,Hg)\right\}. \tag{10}$$

Wir müssen beweisen, daß

$$S_t(f,g) = Q(f,g) \tag{11}$$

für alle t ist.

Dem Beweis schicken wir die folgende Bemerkung voraus. Falls die Gleichung (11) für beliebige zeitfreie f, g gilt, so gilt sie auch in dem Falle, wo f und g die Zeit enthalten, denn die Zeit tritt hier nur als Parameter auf. Dieselbe Bemerkung bezieht sich auch auf alle anderen Gleichungen, die keine Ableitungen der Funktionen f, g nach der Zeit enthalten.

Zum Beweise wollen wir zeigen, daß alle „partiellen" (im oben erklärten Sinne) Ableitungen von $S_t(f,g)$, die wir jetzt statt $\frac{\partial^k S}{\partial t^k}(f,g)$ mit $S_t^{(k)}(f,g)$ bezeichnen wollen, für $t = 0$ verschwinden. Falls $S_t(f,g)$ eine analytische Funktion von t ist*, läßt sich daraus folgern, daß die Gleichung (11) identisch in t erfüllt ist.

---

* Diese Voraussetzung ist wohl für den Beweis unentbehrlich. Daß sie aber immer zutrifft, ist keineswegs selbstverständlich, denn die Funktionen $\psi_n(q,t)$ sind im allgemeinen keine analytischen Funktionen von t; sie sind es nur, falls die gegebenen $\varphi_n(q) = \psi_n(q,0)$ gewissen Bedingungen genügen (z. B. falls sie ganze transzendente Funktionen sind und H ein Differentialoperator zweiter Ordnung, der analytisch von der Zeit abhängt). Wir setzen hier voraus, daß die notwendigen Bedingungen erfüllt sind.

Das Verschwinden der ersten Ableitung folgt aus der Formel (10), denn für $t = 0$ ist $S_t = Q$ und die rechte Seite von (10) verschwindet wegen der Selbstadjungiertheit von H. Bezeichnen wir mit $H^{(l)}$ den Operator, der durch l-malige Differenzierung von H nach der Zeit entsteht, so ist der Operator $H^{(l)}$ auch selbstadjungiert, denn für irgend zwei Funktionen u und v, welche die Zeit nicht enthalten, gilt

$$\int (H^{(n)} u)\, \bar{v}\, \varrho\, dq - \int u\, \overline{H^{(n)} v}\, \varrho\, dq = \frac{d^n}{dt^n} \{Q(Hu, v) - Q(u, Hv)\} = 0. \quad (12)$$

Wir berechnen die $(n+1)$-te Ableitung von S_t

$$S_t^{(n+1)}(f, g) = \frac{2\pi i}{h} \sum_{k=0}^{n} \frac{n!}{k!\,(n-k)!} \{S_t^{(k)}(H^{(n-k)} f, g) - S_t^{(k)}(f, H^{(n-k)} g)\}. \quad (13)$$

Wir nehmen an, daß bewiesen ist, daß für $t = 0$ alle Ableitungen $S_t^{(k)}$ bis zur n-ten inklusive verschwinden, und zeigen, daß dann auch die $(n+1)$-te Ableitung verschwinden muß. In der Tat bekommen wir aus (13) für $t = 0$

$$[S_t^{(n+1)}(f, g)]_{t=0} = \frac{2\pi i}{h} \{Q(H^{(n)} f, g) - Q(f, H^{(n)} g)\} = 0 \quad (14)$$

wegen der Selbstadjungiertheit von $H^{(n)}$.

Das Verschwinden der ersten Ableitung haben wir schon festgestellt, folglich sind alle Ableitungen für $t = 0$ gleich Null.

Falls nun, wie vorausgesetzt, $S_t(f, g)$ analytisch in t ist, ist $S_t(f, g)$ konstant und gleich $Q(f, g)$. Damit ist auch die Vollständigkeit des Funktionensystems $\psi_n(q, t)$ für alle t bewiesen.

§ 2. Ein willkürliches vollständiges normiertes Orthogonalsystem von Funktionen $\varphi_s(q, t)$ gestattet bekanntlich, einen gegebenen Operator F durch eine Matrix mit den Elementen

$$F_{mn} = \int \bar{\varphi}_m(q, t)\, F \varphi_n(q, t)\, \varrho\, dq$$

darzustellen. Wenn die Matrixelemente mit Hilfe der Funktionen $\varphi_s(q, t)$ berechnet werden, wollen wir sagen, der Operator sei „im Schema der $\varphi_s(q, t)$“ dargestellt. Falls das betreffende Funktionensystem ein Grundsystem ist, sagen wir, der Operator sei in einem Grundschema dargestellt.

Im Grundschema der $\psi_s(q, t)$ entspricht also dem Operator F eine Matrix mit den Elementen

$$F_{mn} = \int \bar{\psi}_m F \psi_n \varrho\, dq. \quad (15)$$

Wir berechnen die Ableitung des Matrixelements (15) nach der Zeit. Indem wir von der Differentialgleichung (1) und von der Selbst-

adjungiertheit der Operatoren F und H Gebrauch machen, erhalten wir die Formel

$$\frac{d}{dt}\int \bar{\psi}_m F \psi_n \varrho\, dq = \int \bar{\psi}_m \left[\frac{\partial F}{\partial t} + \frac{2\pi i}{h}(HF - FH)\right]\psi_n \varrho\, dq \qquad (16)$$

oder

$$\frac{dF_{mn}}{dt} = \left[\frac{\partial F}{\partial t} + \frac{2\pi i}{h}(HF - FH)\right]_{mn}. \qquad (17)$$

Bezeichnen wir mit $\boldsymbol{F}$ und $\boldsymbol{H}$ die den Operatoren F und H entsprechenden Matrizen in einem Grundschema, so können wir die Gleichung (17) als Matrizengleichung

$$\frac{d\boldsymbol{F}}{dt} = \frac{\partial \boldsymbol{F}}{\partial t} + \frac{2\pi i}{h}(\boldsymbol{HF} - \boldsymbol{FH}) \qquad (18)$$

schreiben.

Setzt man in (18) für $\boldsymbol{F}$ die den Koordinaten und Impulsen entsprechenden Matrizen $\boldsymbol{q}$ und $\boldsymbol{p}$ ein, so gewinnt man die quantenmechanischen Bewegungsgleichungen

$$\left.\begin{aligned}\frac{d\boldsymbol{p}}{dt} &= \frac{2\pi i}{h}(\boldsymbol{Hp} - \boldsymbol{pH}),\\ \frac{d\boldsymbol{q}}{dt} &= \frac{2\pi i}{h}(\boldsymbol{Hq} - \boldsymbol{qH}).\end{aligned}\right\} \qquad (19)$$

Für die mit Hilfe unseres Grundsystems gebauten Matrizen (Matrizen im Grundschema) gelten also die Bewegungsgleichungen, und zwar, wie bereits von Dirac bemerkt wurde*, auch dann, wenn die Hamiltonsche Funktion H von der Zeit explizite abhängt.

Unter einem Integral der Bewegungsgleichungen verstehen wir einen Operator, dessen Matrix im Grundschema konstant ist. Für einen solchen Operator F verschwindet die rechte Seite von (16) für alle m und n. Der Ausdruck

$$\left[\frac{\partial F}{\partial t} + \frac{2\pi i}{h}(HF - FH)\right]\psi_n(q,t), \qquad (20)$$

ist dann zu allen $\psi_m(q,t)$ orthogonal, er muß also wegen der Vollständigkeit des Funktionensystems ψ_n verschwinden, und zwar für alle Werte von n.

Indem wir uns eine beliebige Funktion $f(q)$ nach den $\psi_n(q,t)$ entwickelt denken, können wir aus dem Verschwinden von (20) den Schluß

---

* P. A. M. Dirac, Physical Interpretation of Quantum Dynamics. Proc. Roy. Soc. (A) **113**, 621, 1926.

ziehen, daß der Operator $\frac{\partial F}{\partial t} + \frac{2\pi i}{h}(HF - FH)$, auf eine beliebige Funktion angewandt, Null liefert. Dafür können wir auch sagen, daß der Operator selbst gleich Null ist:

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \frac{2\pi i}{h}(HF - FH) = 0. \tag{21}$$

Diese Gleichung ist also stets erfüllt, wenn der Operator F ein Integral der quantenmechanischen Bewegungsgleichungen ist, und wir können (21) als Definition des Begriffs „Integral der Bewegungsgleichungen" ansehen*.

§ 3. Wir betrachten einen Operator F mit folgenden Eigenschaften. Seine Eigenfunktionen seien bis auf Faktoren bestimmt, welche nur die Zeit, nicht aber die Koordinaten enthalten dürfen, und außerdem so beschaffen, daß eine willkürliche quadratisch integrierbare Funktion im q-Raum nach ihnen entwickelt werden kann. Einen solchen Operator F nennen wir „vollständig". Als Beispiel eines vollständigen Operators kann der Energieoperator H dienen. Der Operator

$$yp_x - xp_y$$

dagegen, welcher dem Flächenintegral der Bewegungsgleichungen eines freien Teilchens in einem axialsymmetrischen Feld entspricht, ist nicht vollständig, denn seine Eigenfunktionen sind von der Form

$$\varphi_n = f(z, x^2 + y^2, t)\, e^{i n \operatorname{arc\,tg} \frac{y}{x}} \qquad (n \text{ ganz})$$

und enthalten einen willkürlichen Faktor, welcher auch von den Koordinaten abhängt.

Wir wollen nun den folgenden Satz aufstellen:

Satz 2. Falls ein Integral F der Bewegungsgleichungen ein vollständiger Operator ist, so können seine Eigenfunktionen so normiert werden, daß sie die Schrödingersche Gleichung befriedigen und somit ein Grundsystem bilden.

Diesen Satz wollen wir für diejenigen Eigenfunktionen des Operators F beweisen, welche dem Punktspektrum angehören. Vermutlich ist aber der Satz auch für das kontinuierliche Spektrum gültig.

Wir betrachten das Integral

$$\int \bar{\varphi}_m \left[\frac{\partial F}{\partial t} + \frac{2\pi i}{h}(HF - FH)\right] \varphi_n \varrho\, dq = 0, \tag{22}$$

* Auf die Äquivalenz beider Definitionen wurde bereits von Dirac hingewiesen [Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 661, 1926].

wo φ_n eine Eigenfunktion* des Operators F ist, welche dem Punktspektrum angehört

$$F\varphi_n = \lambda_n \varphi_n, \tag{23}$$

während $\bar{\varphi}_m$ sowohl dem Punkt- als auch dem Streckenspektrum angehören kann; in letzterem Falle ist sie durch das entsprechende Eigendifferential ersetzt zu denken.

Differenziert man die Gleichung (23) nach der Zeit und setzt man vorläufig voraus, daß auch λ_n von der Zeit abhängen kann, so erhält man

$$\frac{\partial F}{\partial t}\varphi_n = \lambda_n \frac{\partial \varphi_n}{\partial t} - F\frac{\partial \varphi_n}{\partial t} + \frac{d\lambda_n}{dt}\varphi_n$$

und daraus

$$\int \bar{\varphi}_m \frac{\partial F}{\partial t}\varphi_n \varrho\, dq = (\lambda_n - \lambda_m)\int \bar{\varphi}_m \frac{\partial \varphi_n}{\partial t}\varrho\, dq + \frac{d\lambda_n}{dt}\delta_{n\,m},$$

wobei wir von der Selbstadjungiertheit von F Gebrauch machten.

Ferner ist

$$\int \bar{\varphi}_m HF\varphi_n \varrho\, dq = \lambda_n \int \bar{\varphi}_m H\varphi_n \varrho\, dq$$

und

$$\int \bar{\varphi}_m FH\varphi_n \varrho\, dq = \lambda_m \int \bar{\varphi}_m H\varphi_n \varrho\, dq.$$

Setzt man diese Ausdrücke in (22) ein, so erhält man

$$(\lambda_n - \lambda_m)\int \bar{\varphi}_m \left[\frac{\partial \varphi_n}{\partial t} + \frac{2\pi i}{h} H\varphi_n\right]\varrho\, dq + \frac{d\lambda_n}{dt}\delta_{n\,m} = 0. \tag{24}$$

Daraus ersieht man erstens, daß

$$\frac{d\lambda_n}{dt} = 0 \tag{25}$$

ist (was auch zu erwarten war), und zweitens, daß der Ausdruck

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \varphi_n}{\partial t} + H\varphi_n$$

zu allen denjenigen Eigenfunktionen orthogonal ist, deren Eigenwerte von λ_n verschieden sind. Falls dieser Eigenwert einfach ist, folgt daraus

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \varphi_n}{\partial t} + H\varphi_n = l_n \varphi_n, \tag{26}$$

---

* Die Funktion φ_n enthält einen willkürlichen Phasenfaktor vom absoluten Betrage 1, der auch von der Zeit abhängen kann. In einigen Fällen ist es vorteilhaft, diesen Faktor so zu bestimmen, daß φ_n, als Funktion der Zeit betrachtet, möglichst wenig oszilliert. Die genaue Formulierung dieser Forderung und ein Verfahren zur Bestimmung des entsprechenden Phasenfaktors sind im Anhang zu dieser Arbeit angegeben.

wo
$$l_n = \frac{h}{2\pi i}\int \bar{\varphi}_n \frac{\partial \varphi_n}{\partial t}\varrho\, dq + \int \bar{\varphi}_n H \varphi_n \varrho\, dq \tag{26*}$$
eine reelle Konstante ist, und die Funktion
$$\psi_n(q,t) = e^{-\frac{2\pi i}{h}\int l_n dt}\varphi_n(q,t) \tag{27}$$
befriedigt die Schrödingersche Gleichung (1). Falls dagegen λ_n ein mehrfacher Eigenwert von der Vielfachheit m ist, bezeichnen wir die zugehörigen Eigenfunktionen, die wir als normiert und orthogonal zueinander ansehen dürfen, mit
$$\varphi_n^{(1)}, \varphi_n^{(2)} \dots \varphi_n^{(m)}.$$
Statt (27) erhalten wir das Gleichungssystem
$$\left.\begin{aligned} H\varphi_n^{(1)} + \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \varphi_n^{(1)}}{\partial t} &= c_{11}^{(n)}\varphi_n^{(1)} + \dots + c_{m1}^{(n)}\varphi_n^{(m)} \\ \dots\dots\dots\

sind ebenso wie die φ_n Eigenfunktionen des Operators F, genügen aber außerdem der Schrödingerschen Gleichung (1), was zu beweisen war.

Wir wollen hier eine Bemerkung einfügen über Integrale der Bewegungsgleichungen, welche keine vollständigen Operatoren sind.

Ist G ein solches Integral, so gilt für eine beliebige Funktion φ die Gleichung

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial G}{\partial t}\varphi + (HG - GH)\varphi = 0. \tag{32}$$

Verstehen wir unter φ eine Eigenfunktion des Operators G

$$G\varphi = \lambda\varphi \quad (\lambda = \text{const}), \tag{33}$$

so läßt sich die Gleichung (32) in der Form

$$G\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \varphi}{\partial t} + H\varphi\right) = \lambda\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \varphi}{\partial t} + H\varphi\right) \tag{34}$$

schreiben. Die Funktion

$$\varphi' = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \varphi}{\partial t} + H\varphi \tag{35}$$

genügt also derselben Gleichung (33) wie φ und ist eine zu demselben Eigenwert gehörige Eigenfunktion des Operators G. In einigen Fällen, die wir hier nicht untersuchen wollen, läßt sich daraus schließen, daß φ' proportional φ ist. Ferner läßt sich in einigen Fällen die Eigenfunktion φ so normieren, daß die normierte Funktion der Schrödingerschen Gleichung (1) genügt. Die Formel (34) ist offenbar auch für das Streckenspektrum gültig; wir wollen aber auf die hier berührten Fragen nicht mehr näher eingehen.

§ 4. Als Anwendung des Satzes 2 betrachten wir einen harmonischen Oszillator, dessen instantane Periode T eine quadratische Funktion der Zeit ist*.

Die Hamiltonsche Funktion H als Matrixfunktion der kanonischen Variablen p und q lautet

$$H = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{2\pi^2 m}{T^2}q^2 \tag{36}$$

---

* Dieses Beispiel ist auch zur Erläuterung des von M. Born in die neue Quantenmechanik übertragenen Adiabatensatzes geeignet. [Ein neuer Beweis dieses Satzes (von M. Born und dem Verfasser) erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.] Vgl. hierzu die Arbeit von G. Krutkow und dem Verfasser: Über das Rayleighsche Pendel, ZS. f. Phys. **13**, 195, 1923, wo eine ähnliche Aufgabe nach der alten Quantenmechanik behandelt wird.

und die quantenmechanischen Bewegungsgleichungen

$$\left.\begin{aligned} \dot{p} &= -\frac{4\pi^2 m}{T^2} q, \\ \dot{q} &= \frac{p}{m}. \end{aligned}\right\} \tag{37}$$

Man überzeugt sich leicht, daß der Ausdruck

$$\frac{T}{m} p^2 + \frac{4\pi^2 m}{T} q^2 - \frac{1}{2} \dot{T} (qp + pq) + \frac{1}{2} \ddot{T} m q^2 \tag{38}$$

ein Integral der Bewegungsgleichungen (37) darstellt, falls, wie vorausgesetzt, die Periode T eine quadratische Funktion der Zeit ist, so daß ihre dritte Ableitung $\dddot{T}$ identisch verschwindet. Wir gehen jetzt von den Matrizen zu den Operatoren über.

Bezeichnen wir mit t' die Zeit, so lautet die Schrödingersche Gleichung für unseren Fall

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial q^2} + \frac{2\pi^2 m}{T^2} q^2 \psi + \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t'} = 0 \tag{39}$$

und der dem Ausdruck (38) entsprechende Operator F ist

$$F\psi = -\frac{h^2 T}{4\pi^2 m} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial q^2} + \frac{4\pi^2 m}{T} q^2 \psi - \frac{h}{4\pi i} \dot{T} \left(q \frac{\partial \psi}{\partial q} + \frac{1}{2} \psi \right) + \frac{1}{2} \ddot{T} m q^2 \psi. \tag{40}$$

Die Periode T als Funktion der Zeit t' sei

$$T = T_0 + 4\pi\beta t' + \frac{4\pi^2 \gamma}{T_0} t'^2, \tag{41}$$

wo T_0 eine Konstante von der Dimension der Zeit und β und γ dimensionslose Konstanten sind. Wir führen statt q und t' die dimensionslosen Größen x und t ein, indem wir setzen

$$\left.\begin{aligned} 2\pi \sqrt{\frac{m}{h T_0}}\, q &= x, \\ 2\pi \frac{t'}{T_0} &= t. \end{aligned}\right\} \tag{42}$$

Der Ausdruck für die Periode T lautet jetzt

$$T = T_0 (1 + 2\beta t + \gamma t^2). \tag{43}$$

Die Schrödingersche Gleichung in den neuen Variablen wird

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \frac{x^2}{(1 + 2\beta t + \gamma t^2)^2} \psi + 2i \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0 \tag{44}$$

und die Gleichung für die Eigenfunktionen φ des Operators F:

$$F\varphi = -(1+2\beta t+\gamma t^2)\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + 2i(\beta+\gamma t)\left(x\frac{\partial\varphi}{\partial x}+\frac{1}{2}\varphi\right) + \left(\frac{1}{1+2\beta t+\gamma t^2}+\gamma\right)x^2\varphi = \lambda\varphi. \tag{45}$$

Um das Glied mit der ersten Ableitung fortzuschaffen, setzen wir

$$\varphi = e^{i\frac{T'}{T}\cdot\frac{x^2}{4}}\cdot\varphi_1 = e^{i\frac{(\beta+\gamma t)x^2}{2(1+2\beta t+\gamma t^2)}}\varphi_1$$

und erhalten für φ_1 die Gleichung

$$(1+2\beta t+\gamma t^2)\frac{\partial^2\varphi_1}{\partial x^2} - \frac{1+\gamma-\beta^2}{1+2\beta t+\gamma t^2}x^2\varphi_1 + \lambda\varphi_1 = 0. \tag{46}$$

Führen wir endlich statt x und λ die Größen ξ und λ_1 ein

$$\xi = \frac{\sqrt[4]{1+\gamma-\beta^2}}{\sqrt{1+2\beta t+\gamma t^2}}\cdot x;\quad \lambda_1 = \frac{\lambda}{\sqrt{1+\gamma-\beta^2}}, \tag{47}$$

so lautet die Gleichung für φ_1

$$\frac{\partial^2\varphi_1}{\partial\xi^2} + (\lambda_1-\xi^2)\varphi_1 = 0. \tag{48}$$

Das ist die wohlbekannte Gleichung der Hermiteschen Orthogonalfunktionen. Die Eigenwerte sind hier $\lambda_1 = 2n+1$ $(n = 0, 1\ldots)$. Die Eigenfunktionen müssen so normiert werden, daß das Integral

$$\int_{-\infty}^{+\infty}|\varphi_1|^2\,dx = \frac{\sqrt{1+2\beta t+\gamma t^2}}{\sqrt[4]{1+\gamma-\beta^2}}\int_{-\infty}^{+\infty}|\varphi_1|^2\,d\xi = 1 \tag{49}$$

wird. Die normierten Eigenfunktionen des Operators F (45) sind also

$$\varphi_n(x,t) = \frac{(1+\gamma-\beta^2)^{1/8}}{\sqrt{\sqrt{\pi}\cdot 2^n\cdot n!}}(1+2\beta t+\gamma t^2)^{-1/4}\,e^{i\frac{(\beta+\gamma t)\xi^2}{2\sqrt{1+\gamma-\beta^2}}}\cdot e^{-1/2\,\xi^2}H_n(\xi), \tag{50}$$

wo $H_n(\xi)$ das Hermitesche Polynom bezeichnet und ξ die Abkürzung für den Ausdruck (47) ist. Nach dem Satz 2 können sich diese Funktionen von den Lösungen der Schrödingerschen Gleichung (Grundsystem) nur um einen Faktor unterscheiden, der die Zeit enthält und den absoluten Betrag 1 hat.

Die Rechnung nach der beim Beweis des Satzes 2 angedeuteten Methode ergibt für diesen Faktor den Wert

$$e^{-i(n+1/2)\tau},$$

wo zur Abkürzung

$$\tau = \int_0^t \frac{\sqrt{1+\gamma-\beta^2}}{1+2\beta t+\gamma t^2}\,dt \tag{51}$$

gesetzt ist.

Die Funktionen

$$\psi_n(x,t) = e^{-i(n+1/2)\tau}\varphi_n(x,t) \tag{52}$$

genügen der Schrödingerschen Gleichung und bilden somit ein Grundsystem.

Dieses Resultat verifiziert man, indem man für ψ in der Formel (44) den Ausdruck

$$\psi(x,t) = e^{i\frac{(\beta+\gamma t)x^2}{2(1+2\beta t+\gamma t^2)}}\cdot(1+2\beta t+\gamma t^2)^{-1/4} f(\xi,\tau) \tag{53}$$

einsetzt und zu den Variablen ξ und τ übergeht. In diesen Variablen erhält man für die Funktion $f(\xi,\tau)$ in (53) die Gleichung

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \xi^2} - \xi^2 f + 2i\frac{\partial f}{\partial \tau} = 0, \tag{54}$$

d. h. die Schrödingersche Gleichung für einen Oszillator mit konstanter Periode. Die Lösung dieser Gleichung ist offenbar

$$f_n(\xi,\tau) = C_n e^{-i(n+1/2)\tau}\cdot e^{-1/2\xi^2}\cdot H_n(\xi). \tag{55}$$

Der letztere Ausdruck, in (53) eingesetzt, liefert die Formel (52).

§ 5. Als einfaches Beispiel für die Anwendbarkeit des Satzes 2 auf das Gebiet des kontinuierlichen Spektrums (für welchen Fall er hier nicht bewiesen ist) betrachten wir die freie Bewegung eines Teilchens. Die Gleichungen schreiben wir in den reduzierten dimensionslosen Einheiten. Die Hamiltonsche Funktion ist

$$H = \tfrac{1}{2}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \tag{56}$$

und die Schrödingersche Gleichung

$$\Delta\psi + 2i\frac{\partial\psi}{\partial t} = 0, \tag{57}$$

wo Δ den gewöhnlichen Laplaceschen Operator bedeutet. Die Bewegungsgleichungen

$$\left.\begin{aligned} \dot{p}_x &= 0, \quad \dot{p}_y = 0, \quad \dot{p}_z = 0,\\ \dot{q}_x &= p_x, \quad \dot{q}_y = p_y, \quad \dot{q}_z = p_z \end{aligned}\right\} \tag{58}$$

besitzen sechs Integrale, drei vom Typus

$$p_x = \lambda = \text{Const} \tag{59}$$

und drei vom Typus

$$x - p_x t = \alpha = \text{Const.} \tag{60}$$

Den Integralen (59) bzw. (60) entsprechen die Operatoren

$$\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial x} \quad \text{bzw.} \quad x - \frac{t}{i}\frac{\partial}{\partial x},$$

deren Eigenfunktionen den Gleichungen

$$\frac{\partial \psi(x, \lambda)}{\partial x} = i\lambda\, \psi(x, \lambda) \tag{61}$$

und

$$\frac{\partial \varphi(x, \alpha)}{\partial x} - i\frac{x}{t}\varphi(x, \alpha) + \frac{i\alpha}{t}\varphi(x, \alpha) = 0 \tag{62}$$

genügen. Diese Eigenfunktionen wollen wir durch die Forderung

$$\frac{1}{\Delta\lambda}\int_{-\infty}^{+\infty} dx \left| \int_{\lambda}^{\lambda+\Delta\lambda} \psi(x, \lambda)\, d\lambda \right|^2 = 1 \tag{63}$$

und

$$\frac{1}{\Delta\alpha}\int_{-\infty}^{+\infty} dx \left| \int_{\alpha}^{\alpha+\Delta\alpha} \varphi(x, \alpha)\, d\alpha \right|^2 = 1 \tag{64}$$

normieren. Die auf diese Weise normierten Eigenfunktionen sind

$$\left.\begin{aligned} \psi(x, \lambda) &= c_1 \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\lambda x}, \\ \varphi(x, \alpha) &= c_2 \frac{1}{\sqrt{2\pi t}} e^{\frac{i(x-\alpha)^2}{2t}}, \end{aligned}\right\} \tag{65}$$

wo c_1 und c_2 Phasenfaktoren sind, die den absoluten Betrag 1 haben und nur von der Zeit abhängen können. Setzt man

$$c_1 = e^{-\frac{i\lambda^2 t}{2}}, \quad c_2 = 1,$$

so genügen die Funktionen

$$\left.\begin{aligned} \psi(x, \lambda) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\lambda x - i\lambda^2 \frac{t}{2}}, \\ \varphi(x, \alpha) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi t}} e^{\frac{i(x-\alpha)^2}{2t}}, \end{aligned}\right\} \tag{66}$$

wie man unmittelbar bestätigt, der Schrödingerschen Gleichung (57).

Anhang.

Die Normierung der Eigenfunktionen von Operatoren, welche die Zeit explizite enthalten.

Die Eigenfunktionen eines Operators sind bekanntlich nur bis auf einen Faktor vom absoluten Betrag 1 (Phasenfaktor) oder — im Falle eines mehrfachen Eigenwertes — bis auf eine orthogonale Substitution bestimmt. Wenn der Operator die Zeit enthält, können auch die Normierungselemente (d. h. der Phasenfaktor bzw. die Substitutionskoeffizienten) die Zeit enthalten. Durch geeignete Bestimmung der Normierungselemente kann man erreichen, daß die Ableitungen der Eigenfunktionen nach der Zeit gewissen Forderungen genügen. Es liegt nahe, zu fordern, daß die ersten Ableitungen möglichst klein ausfallen. Als besonders zweckmäßig erweist sich diese Normierung im Falle der Eigenfunktionen des zeitabhängigen Energieoperators, wenn man die Näherungslösungen der Schrödingerschen Gleichung bestimmen will.

Wir wollen hier zeigen, wie man die Eigenfunktionen eines die Zeit enthaltenden Operators so normieren kann, daß sie möglichst wenig oszillieren.

Im Falle eines einfachen Eigenwertes wollen wir den zeitabhängigen Phasenfaktor durch die Bedingung festlegen, daß das Integral

$$\int \left| \frac{\partial \varphi_n}{\partial t} \right|^2 \varrho \, dq = \text{Min.} \tag{1a}$$

möglichst klein wird. Dann ist φ_n bis auf einen Phasenfaktor bestimmt, der die Zeit nicht mehr enthält. Im Falle eines mehrfachen Eigenwertes seien die zugehörigen Eigenfunktionen:

$$\varphi_n^{(1)}, \varphi_n^{(2)}, \ldots, \varphi_n^{(m)}.$$

Diese sind bestimmt bis auf eine orthogonale Transformation, deren Koeffizienten Funktionen der Zeit sind. Diese Transformation wollen wir so wählen, daß die Summe der Integrale

$$\sum_{r=1}^{m} \int \left| \frac{\partial \varphi_n^{(r)}}{\partial t} \right|^2 \varrho \, dq = \text{Min.} \tag{2a}$$

möglichst klein wird. Dann sind die $\varphi_n^{(r)}$ bis auf eine orthogonale Transformation mit konstanten Koeffizienten bestimmt.

Der Forderung (1a) wird genügt, falls φ_n die Gleichung

$$\int \bar{\varphi}_n \frac{\partial \varphi_n}{\partial t} \varrho \, dq = 0 \tag{3a}$$

befriedigt.

In der Tat, für irgend eine andere zulässige Funktion

$$\psi_n = e^{i\omega_n}\varphi_n \tag{4a}$$

ist das entsprechende Integral gleich

$$\int \left|\frac{\partial \psi_n}{\partial t}\right|^2 \varrho\, dq = \dot{\omega}_n^2 + \int \left|\frac{\partial \varphi_n}{\partial t}\right|^2 \varrho\, dq, \tag{5a}$$

also immer größer als (1a), wenn nur ω_n nicht konstant ist.

Wenn die Funktion φ_n die Gleichung (3a) nicht befriedigt, so kann man in (4a) die Größe ω_n so wählen, daß (3a) durch ψ_n befriedigt wird. Dazu hat man die Gleichung

$$\dot{\omega}_n = i\int \bar{\varphi}_n \frac{\partial \varphi_n}{\partial t}\varrho\, dq \tag{6a}$$

zu lösen, wobei ω_n offenbar reell ausfällt.

Im Falle eines mehrfachen Eigenwertes wird der Bedingung (2a) genügt, wenn die Funktionen $\varphi_n^{(r)}$ die Gleichungen

$$\int \frac{\partial \varphi_n^{(k)}}{\partial t}\bar{\varphi}_n^{(l)}\varrho\, dq = 0 \quad (k, l = 1, 2, \ldots, m) \tag{7a}$$

befriedigen. Denn führt man durch die orthogonale Substitution

$$\left.\begin{aligned} \psi_n^{(l)} &= \sum_{k=1}^{m} \bar{y}_{lk}(t)\,\varphi_n^{(k)}, \\ \varphi_n^{(k)} &= \sum_{l=1}^{m} y_{lk}(t)\,\psi_n^{(l)} \end{aligned}\right\} \tag{8a}$$

neue Funktionen $\psi_n^{(l)}$ ein und berechnet man für diese Funktionen den (2a) analogen Ausdruck, so erhält man, wenn man die Gleichung (7a) und die Orthogonalität der Substitution berücksichtigt, die Formel

$$\sum_{r=1}^{m}\int \left|\frac{\partial \psi_n^{(r)}}{\partial t}\right|^2 \varrho\, dq = \sum_{r=1}^{m}\int \left|\frac{\partial \varphi_n^{(r)}}{\partial t}\right|^2 \varrho\, dq + \sum_{s,r=1}^{m}\left|\frac{dy_{rs}}{dt}\right|^2. \tag{9a}$$

Da das zweite Glied notwendig positiv ist und nur für Konstante y_{rs} verschwindet, haben die Funktionen $\varphi_n^{(k)}$, wenn sie die Gleichung (4a) befriedigen, die gesuchte Minimumeigenschaft.

Falls dagegen die Gleichung (7a) durch die $\varphi_n^{(k)}$ nicht befriedigt wird, kann man die Substitutionskoeffizienten in (8a) so wählen, daß eine analoge Gleichung durch die $\psi_n^{(l)}$ befriedigt wird. Diese Koeffizienten müssen Lösungen des Systems von Differentialgleichungen

$$\frac{dy_{sr}}{dt} = i\sum_{k=1}^{m} y_{sk}\,b_{kr} \tag{10a}$$

sein, wo die Matrix mit den Elementen

$$b_{kr} = i \int \frac{\partial \bar{\varphi}_n^{(k)}}{\partial t} \varphi_n^{(r)} \varrho \, dq \tag{11a}$$

offenbar hermitisch ist. Damit der Orthogonalitätsrelation der y_{rs} genügt wird, ist es ausreichend, als Anfangsbedingung

$$y_{sr}(0) = \delta_{sr} \tag{12a}$$

zu wählen.

Falls die $\varphi_n^{(r)}$ auf die hier beschriebene Weise normiert sind, haben die Koeffizienten $c_{kl}^{(n)}$ in der Formel (28) die einfache Bedeutung der Matrixelemente der Energiematrix.

Für die Möglichkeit, in Göttingen zu arbeiten, möchte ich dem International Education Board meinen innigsten Dank aussprechen.

Verallgemeinerung und Lösung der Diracschen statistischen Gleichung.

Von V. Fock*, zurzeit in Göttingen.

(Eingegangen am 1. Mai 1928.)

Das von Dirac** behandelte statistische Problem der Verteilung der Zustände in einer Gesamtheit mechanischer Systeme wird verallgemeinert und mit Hilfe einer erzeugenden Funktion, welche der Wellengleichung im Hilbertschen Raume genügt, allgemein gelöst.

In seiner Arbeit „Emission and Absorption of Radiation“** behandelt Dirac die Bose-Einsteinsche Statistik einer Gesamtheit mechanischer Systeme nach einer grundsätzlich neuen Methode. Er nimmt an, daß eine Störung der Systeme durch eine äußere Kraft stattfindet und betrachtet die durch diese Störung verursachte Änderung der Wahrscheinlichkeit einer gegebenen Verteilung der Energieniveaus in der Gesamtheit.

Das wesentlich Neue in der Methode von Dirac besteht darin, daß er die Anzahl N_s der Systeme mit dem s-ten Energieniveau als eine kanonische Variable betrachtet. Im „Raume“ dieser Variablen, den wir den Diracschen Raum nennen wollen, stellt Dirac eine Wellengleichung auf; die Lösungen dieser Gleichung sind Funktionen der N_s und der Zeit. Das Absolutquadrat einer Lösung wird als die Wahrscheinlichkeit der betreffenden Verteilung der Energieniveaus in der Gesamtheit gedeutet. Ein Verfahren zur Lösung dieser Gleichung wird aber von Dirac nicht angegeben.

In der vorliegenden Arbeit wird das Problem in zweierlei Richtungen verallgemeinert.

Erstens wird nach der Wahrscheinlichkeit einer Verteilung einer beliebigen mechanischen Größe (und nicht nur der Energie) gefragt, wobei die Wahrscheinlichkeitsamplituden für die Verteilung einer beliebigen anderen (oder auch derselben) mechanischen Größe zur Zeit $t = 0$ als gegeben betrachtet werden.

Zweitens wird gezeigt, daß die von Dirac erhaltene Bose-Einsteinsche Form der Statistik mit der speziellen Form der von ihm angewandten kanonischen Transformation (Übergang zum Diracschen

* International Education Board Fellow.

** P. A. M. Dirac, The Quantum Theory of the Emission and Absorption of Radiation, Proc. Roy. Soc. (A) **114**, 243, 1926.

N-Raum) zusammenhängt. Es wird eine allgemeinere kanonische Transformation verwendet, welche auch andere Formen der Statistik* enthält, und zwar in derselben Allgemeinheit, wie die von Fowler** betrachteten.

Endlich wird die verallgemeinerte Diracsche Gleichung mit Hilfe einer erzeugenden Funktion, für die sich ein expliziter Ausdruck angeben läßt, allgemein gelöst.

§ 1. Wir betrachten eine Gesamtheit gleicher mechanischer Systeme. Der Energieoperator H eines Systems darf die Zeit enthalten. Neben der Energie betrachten wir zwei weitere mechanische Größen a und b mit den Operatoren A und B.

Wir brauchen im folgenden den Operator A nur für einen festen Zeitpunkt $t_0 = 0$, so daß wir annehmen dürfen, daß er die Zeit nicht explizite enthält. Den Operator B dagegen betrachten wir zu einer variablen Zeit t und nehmen dementsprechend an, daß er die Zeit explizite enthalten darf***.

Die Schrödingersche Gleichung für ein System lautet

$$H\psi + \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \psi}{\partial t} = 0. \tag{1}$$

Die Eigenfunktionen der Operatoren A und B befriedigen die Gleichungen

$$A\psi_s(q) = \alpha_s \psi_s(q), \tag{2}$$

$$B\varphi_s(q, t) = \beta_s \varphi_s(q, t). \tag{3}$$

Die willkürlichen zeitabhängigen Phasenfaktoren der Funktionen $\varphi_s(q, t)$ kann man sich der Bestimmtheit halber nach der in einer Arbeit des Verfassers**** vorgeschlagenen Vorschrift† festgelegt denken. Ferner betrachten wir ein System von Lösungen $\psi_s(q, t)$ der Schrödingerschen Gleichung

$$H\psi_s(q, t) + \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \psi_s}{\partial t} = 0, \tag{4}$$

---

* Freilich treten bei anderen Formen als der Bose-Einsteinschen Form der Statistik gewisse Schwierigkeiten auf.

** R. H. Fowler, General Forms of Statistical Mechanics with Special Reference to the Requirements of the New Quantum Mechanics. Proc. Roy. Soc. (A) **113**, 432, 1926.

*** Bei Dirac fallen die Operatoren A und B zusammen und sind gleich dem Energieoperator des ungestörten Systems.

**** V. Fock, Über die Beziehung zwischen den Integralen der quantenmechanischen Bewegungsgleichungen und der Schrödingerschen Wellengleichung. ZS. f. Phys. **49**, 323, 1928.

† Jede nach dieser Vorschrift normierte Eigenfunktion ist zu ihrer Ableitung nach der Zeit orthogonal.

die den Anfangsbedingungen

$$\psi_s(q, 0) = \psi_s(q) \tag{5}$$

genügen. Nach einem in der soeben zitierten Arbeit des Verfassers bewiesenen Satze ist das Funktionensystem $\psi_s(q, t)$ für alle t vollständig, normiert und orthogonal. Wir wollen es im folgenden das Grundsystem nennen.

§ 2. Jede Lösung $f(q, t)$ der Schrödingerschen Gleichung (1) ist eindeutig durch ihren Anfangswert $f(q, 0)$ bestimmt. Entwickelt man diesen Anfangswert nach den Funktionen $\psi_s(q) = \psi_s(q, 0)$:

$$f(q, 0) = \sum_s g_s \psi_s(q, 0), \tag{6}$$

so ist die Lösung zur Zeit t gleich

$$f(q, t) = \sum_s g_s \psi_s(q, t). \tag{7}$$

Dieselbe Lösung können wir nach den Eigenfunktionen der Operatoren A und B entwickeln:

$$f(q, t) = \sum_s x_s \psi_s(q, 0), \tag{8}$$

$$f(q, t) = \sum_s y_s \varphi_s(q, t), \tag{9}$$

wo die x_s und y_s Funktionen der Zeit sind, während die g_s Konstanten waren*. Den unendlichviel-dimensionalen Raum aller Folgen der Entwicklungskoeffizienten

$$\left.\begin{array}{l} g_1, g_2, \cdots g_s, \cdots, \\ x_1, x_2, \cdots x_s, \cdots, \\ y_1, y_2, \cdots y_s, \cdots \end{array}\right\} \tag{10}$$

bezeichnet man als den komplexen Hilbertschen Raum. Die Elemente jeder Folge (10) werden als „Koordinaten" in diesem Raume gedeutet. Dem Übergang von der einen Folge zur anderen entspricht im Hilbertschen Raume eine lineare orthogonale (unitäre) Transformation der Koordinaten, die man als eine Drehung des Koordinatensystems im Hilbertschen Raume auffassen kann.

Die Absolutquadrate der Entwicklungskoeffizienten haben die folgende physikalische Bedeutung. Das Quadrat des Entwicklungskoeffizienten y_s einer Lösung $f(q, t)$ der Schrödingerschen Gleichung nach den Eigenfunktionen $\varphi_s(q, t)$ eines Operators B, welchem die physi-

* Verstehen wir unter $\psi_s(q, 0)$ die Eigenfunktionen des ungestörten Systems, so sind die x_s diejenigen Größen, welche Dirac mit b_s bezeichnet.

kalische Größe b entspricht, d. h. $|y_s|^2$, ist die relative Wahrscheinlichkeit dafür, daß diese Größe b zur Zeit t gleich dem Eigenwert β_s des Operators B ist.

Statt „die Größe b ist gleich dem Eigenwert β_s des Operators B" kann man auch kürzer sagen „das System ist im Zustande s", — jedenfalls wenn es klar ist, durch welchen Operator die Zustände definiert sind.

Da die Quadratsumme der y_s gleich der entsprechenden Summe der g_s und folglich konstant ist, kann man sie gleich der Anzahl N der Systeme in der Gesamtheit annehmen:

$$\sum_s |y_s|^2 = \sum_s |g_s|^2 = N. \tag{11}$$

Das Absolutquadrat

$$|y_s|^2 = N_s^{(\beta)} \tag{12}$$

ist dann gleich der wahrscheinlichen Anzahl $N_s^{(\beta)}$ der Systeme mit dem Eigenwert β_s. Entsprechendes gilt natürlich auch für den Operator A.

§ 3. Wir wollen die Differentialgleichungen aufstellen, welchen die Entwicklungskoeffizienten y_s genügen.

Multipliziert man (7) und (9) mit

$$\overline{\varphi}_r(q,t)\,\varrho(q)\,dq$$

[$\varrho(q)$ Dichtefunktion im q-Raum], integriert über den q-Raum, und setzt man die Resultate einander gleich, so bekommt man den Ausdruck für y_r durch die Konstanten g_s:

$$y_r = \sum_s g_s Y_{rs}, \tag{13}$$

wo zur Abkürzung

$$Y_{rs} = \int \overline{\varphi}_r(q,t)\,\psi_s(q,t)\,\varrho\,dq \tag{14}$$

gesetzt ist. Die Größen Y_{rs} genügen den Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \sum_l Y_{rl}\overline{Y}_{sl} &= \delta_{rs}, \\ \sum_l Y_{lr}\overline{Y}_{ls} &= \delta_{rs} \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

und sind somit die Elemente einer unitären Matrix.

Differentiiert man (14) nach der Zeit, und berücksichtigt man, daß $\psi_s(q,t)$ der Schrödingerschen Gleichung (4) genügt, so erhält man

$$\frac{dY_{rs}}{dt} = \int \frac{\partial \overline{\varphi}_r}{\partial t}\,\psi_s\,\varrho\,dq - \frac{2\pi i}{h}\cdot\int \overline{\varphi}_r H\,\psi_s\,\varrho\,dq. \tag{16}$$

Entwickelt man hier $\psi_s(q,t)$ nach den $\varphi_l(q,t)$:

$$\psi_s(q,t) = \sum_l Y_{ls}\varphi_l(q,t), \tag{17}$$

und setzt man zur Abkürzung

$$K_{rl} = \int \overline{\varphi}_r(q,t)\, H\, \varphi_l(q,t)\, \varrho\, dq + \frac{h}{2\pi i} \int \overline{\varphi}_r(q,t) \frac{\partial \varphi_l}{\partial t} \varrho\, dq, \tag{18}$$

so bekommt man die Differentialgleichungen

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{dY_{rs}}{dt} = -\sum_l K_{rl} Y_{ls}. \tag{19}$$

Die Koeffizientenmatrix (K_{rl}) ist offenbar hermitisch.

Da die y_r lineare Funktionen der Y_{rs} mit konstanten Koeffizienten g_s sind, genügen die y_r Differentialgleichungen von derselben Form (19). Das soeben gewonnene Resultat fassen wir in Form eines Satzes zusammen.

Satz 1. Die Entwicklungskoeffizienten y_r einer Lösung der Schrödingerschen Gleichung nach einem Orthogonalsystem $\varphi_s(q,t)$ sind Lösungen der Differentialgleichungen

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{dy_r}{dt} = -\sum_l K_{rl} y_l \tag{20}$$

mit der Bedeutung (18) von K_{rl}.

Dieser Satz ist offenbar für ein beliebiges vollständiges Orthogonalsystem gültig. Speziell für ein Grundsystem (z. B. für $\psi_r(q,t)$) ist der Ausdruck (18) gleich Null, und die Entwicklungskoeffizienten sind konstant.

§ 4. Wir betrachten neben dem Gleichungssystem (20) das konjugiert komplexe System

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{d\bar{y}_r}{dt} = \sum_l K_{lr} \bar{y}_l. \tag{20*}$$

Bezeichnen wir mit F die Bilinearform

$$F = \sum_{sr} K_{sr} \bar{y}_s y_r, \tag{21}$$

so können wir die Gleichungen (20) und (20*) in der Form schreiben:

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{dy_r}{dt} = -\frac{\partial F}{\partial \bar{y}_r}, \tag{22}$$

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{d\bar{y}_r}{dt} = \frac{\partial F}{\partial y_r}. \tag{22*}$$

Betrachten wir $\bar{y}_r$ (oder y_r) als kanonische Koordinate und $\frac{h}{2\pi i} y_r$ $\left(\text{oder } -\frac{h}{2\pi i} \bar{y}_r\right)$ als kanonischen Impuls, also

$$Q_r = \bar{y}_r; \quad P_r = \frac{h}{2\pi i} y_r \tag{23}$$

oder

$$Q_r = y_r; \quad P_r = -\frac{h}{2\pi i}\bar{y}_r, \tag{23*}$$

so können wir (22) und (22*) als kanonische Bewegungsgleichungen im Hilbertschen Raume mit der Hamiltonschen Funktion F ansehen.

Wir wollen nun nach Dirac die kanonischen Variablen als Operatoren (Matrizen, q-Zahlen) auffassen und die dem Hamiltonschen Operator F (21) entsprechende Wellengleichung aufstellen. Dabei können wir uns entweder des „Raumes" der y_r oder des „Raumes" der $\bar{y}_r$ bedienen. Im Raume der y_r bedeutet der Operator y_r „Multiplikation mit y_r" und der Operator $\bar{y}_r$ „Vorzeichenwechsel und Ableitung nach y_r":

$$y_r \to y_r; \quad \bar{y}_r \to -\frac{\partial}{\partial y_r}. \tag{24}$$

Im Raume der $\bar{y}_r$ bedeutet der Operator $\bar{y}_r$ „Multiplikation mit $\bar{y}_r$" und der Operator y_r „Ableitung nach $\bar{y}_r$":

$$\bar{y}_r \to \bar{y}_r; \quad y_r \to \frac{\partial}{\partial \bar{y}_r}. \tag{25}$$

Das folgt aus den bekannten allgemeinen Formeln

$$P_r = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial Q_r}; \quad Q_r = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial P_r}, \tag{26}$$

und zwar gleichgültig, ob wir die kanonischen Variablen P_r und Q_r laut (23) oder laut (23*) definieren.

Bezeichnen wir die Wellenfunktion im Raume der y_r mit Ω, so erhalten wir

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \Omega}{\partial t} - \sum_{sr} K_{sr}\, y_r \frac{\partial \Omega}{\partial y_s} = 0. \tag{27}$$

Es sei hier bemerkt, daß die Reihenfolge der Operatoren in den Diagonalgliedern von (27) unwesentlich ist. Hätten wir die Operatoren y_r und $\frac{\partial}{\partial y_r}$ in irgend einer anderen Reihenfolge angewandt, z. B.

$$\frac{\partial}{\partial y_r}(y_r \Omega) \quad \text{oder} \quad \frac{1}{2}\left[\frac{\partial}{\partial y_r}(y_r \Omega) + y_r \frac{\partial \Omega}{\partial y_r}\right]$$

geschrieben, so würde auf der rechten Seite von (27) statt der Null ein Glied von der Form $c(t) \cdot \Omega$ stehen, wo $c(t)$ eine reelle Funktion der Zeit ist. Die Lösung der neuen Gleichung unterscheidet sich aber, wie man sich leicht überzeugt, von der Lösung der Gleichung (27) nur um einen Faktor vom absoluten Betrage (1), also um einen unwesentlichen Phasenfaktor.

Die Gleichung (27) stellt die Wellengleichung im Raume der y_r dar. Um die entsprechende Gleichung im Hilbertschen Raume mit den $\bar{y}_r$ als Koordinaten aufzustellen, müssen wir die Ausdrücke (25) für die Operatoren $\bar{y}_r$ und y_r in die Hamiltonsche Funktion (21) einsetzen. Bezeichnen wir die Wellenfunktion im Raume der $\bar{y}_r$ mit $\overline{\Omega}$, so finden wir

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \overline{\Omega}}{\partial t} + \sum_{sr} K_{sr}\,\bar{y}_s \frac{\partial \overline{\Omega}}{\partial \bar{y}_r} = 0. \tag{28}$$

Diese Gleichung ist wegen $K_{sr} = \overline{K}_{rs}$ genau die zu (27) konjugiert komplexe Gleichung. Für die Aufstellung der Wellengleichung im Hilbertschen Raume ist es also unwesentlich, ob wir als „Koordinaten" und „Impulse" die Ausdrücke (23) oder (23*) betrachten. Da auch die Reihenfolge der Operatoren in der Hamiltonschen Funktion gleichgültig ist, können wir behaupten, daß die Wellengleichung im Hilbertschen Raume eindeutig festgelegt ist.

Wir kehren nun zur Gleichung (27) zurück. Diese Gleichung ist eine lineare partielle Differentialgleichung erster Ordnung. Bildet man das zugehörige System gewöhnlicher Differentialgleichungen, so erhält man genau das System (20). Dies System und die Gleichung (27) sind also im Sinne der Theorie der partiellen Differentialgleichungen erster Ordnung adjungiert. Daraus folgt, daß die Transformation der Wellengleichung (25) zu einem anderen Koordinatensystem im Hilbertschen Raume durch bloßen Wechsel der unabhängigen Variablen nach den gewöhnlichen Regeln der Differentialrechnung erfolgt; die Wellenfunktion Ω selbst bleibt gegenüber solchen Transformationen variant.

Diese Bemerkung gestattet, die allgemeine Lösung der Wellengleichung (27) ohne jede Rechenarbeit zu finden. Denn wählt man als Koordinaten im Hilbertschen Raume die Entwicklungskoeffizienten g_s nach einem Grundsystem von Funktionen, so lautet die Wellengleichung in diesen Koordinaten einfach

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial t}\right)_{g_s} = 0, \tag{29}$$

wo das angefügte Zeichen g_s andeuten soll, daß die Ableitung nach der Zeit bei konstanten g_s zu nehmen ist. Die allgemeine Lösung dieser Gleichung und folglich auch der Gleichung (25) ist eine willkürliche Funktion der Größen g_s:

$$\Omega = \Omega\,(g_1, g_2, \ldots g_s, \ldots), \tag{30}$$

wo im Falle der Gleichung (25) unter g_s sein Ausdruck durch die Größen y_r

$$g_s = \sum_r \overline{Y}_{rs}\, y_r \tag{31}$$

zu verstehen ist.

Die allgemeine Lösung der Gleichung (28) ist der zu (30) konjugiert komplexe Ausdruck.

Die Ergebnisse dieses Paragraphen fassen wir im folgenden Satz zusammen.

Satz 2. Die Diracsche statistische Wellengleichung im Hilbertschen Raume mit den Koordinaten y_r ist die zum System (20) gewöhnlicher Differentialgleichungen des Satzes 1 adjungierte lineare partielle Differentialgleichung erster Ordnung. Ihre allgemeine Lösung ist eine willkürliche Funktion der Entwicklungskoeffizienten nach einem Grundsystem von Funktionen.

§ 5. Wie in § 2 erwähnt ist, haben nicht die Entwicklungskoeffizienten y_r selbst, sondern ihre Absolutquadrate $|\bar{y}_s|^2 = \bar{y}_s y_s$. eine physikalische Bedeutung (nämlich die wahrscheinliche Anzahl der Systeme im Zustande s). Wir wollen daher durch eine kanonische Transformation neue Variable n_s und Θ_s einführen, derart, daß im Raume der n_s der Operator

$$\bar{y}_s y_s \to \bar{y}_s \frac{\partial}{\partial \bar{y}_s} \to n_s \tag{32}$$

einfach Multiplikation mit einer nicht negativen ganzen Zahl n_s bedeutet. Eine solche kanonische Transformation ist

$$\left.\begin{aligned} \bar{y}_s &= \frac{\Phi(n_s)}{\Phi(n_s - 1)}\, e^{\frac{2\pi i}{h}\Theta_s} = e^{\frac{2\pi i}{h}\Theta_s}\, \frac{\Phi(n_s + 1)}{\Phi(n_s)}, \\ y_s &= \frac{\partial}{\partial \bar{y}_s} = \frac{(n_s + 1)\,\Phi(n_s)}{\Phi(n_s + 1)}\, e^{-\frac{2\pi i}{h}\Theta_s} = e^{-\frac{2\pi i}{h}\Theta_s}\, \frac{n_s \Phi(n_s - 1)}{\Phi(n_s)}, \end{aligned}\right\} \tag{33}$$

wo $\Phi(n)$ eine willkürliche Funktion der ganzen Zahl n ist, von der wir verlangen wollen, daß sie für $n = 0$ gleich 1 und für negative ganze Zahlen unendlich wird

$$\Phi(0) = 1, \quad \frac{1}{\Phi(-k)} = 0 \quad (k = 1, 2, \ldots). \tag{34}$$

Die Θ_s sind hier als kanonische Koordinaten und n_s als Impulse anzusehen. Die Bedeutung von Θ_s ist also

$$\Theta_s \to -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial n_s}$$

und die Operatoren

$$e^{\frac{2\pi i}{h}\vartheta_s} = e^{-\frac{\partial}{\partial n_s}} \quad \text{bzw.} \quad e^{-\frac{2\pi i}{h}\vartheta_s} = e^{\frac{\partial}{\partial n_s}}$$

bedeuten: „Verminderung bzw. Vergrößerung der Zahl n_s um eine Einheit".

Die Transformationsformeln kann man auch in der Form

$$\left.\begin{aligned} \bar{y}_s &= \Phi(n_s)\, e^{-\frac{\partial}{\partial n_s}} \frac{1}{\Phi(n_s)} \\ \frac{\partial}{\partial \bar{y}_s} &= \frac{\Phi(n_s)}{n_s!}\, e^{\frac{\partial}{\partial n_s}} \frac{n_s!}{\Phi(n_s)} \end{aligned}\right\} \tag{33*}$$

schreiben.

Die von Dirac angewandte Transformation

$$\left.\begin{aligned} \bar{y}_r &= \sqrt{n_r}\, e^{\frac{2\pi i}{h}\vartheta_r} = e^{\frac{2\pi i}{h}\vartheta_r} \sqrt{n_r + 1} \\ y_r &= \sqrt{n_r + 1}\, e^{-\frac{2\pi i}{h}\vartheta_r} = e^{-\frac{2\pi i}{h}\vartheta_r} \sqrt{n_r} \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

ist als Spezialfall in der Formel (33) enthalten; um sie zu bekommen, hat man in (33)

$$\Phi(n) = \sqrt{\Gamma(n+1)} = \sqrt{n!}$$

zu setzen. Diese Funktion genügt offenbar den Bedingungen (34). Wir müssen noch zeigen, daß die Transformation (33) oder (33*) wirklich kanonisch ist, d. h. daß die Vertauschungsrelationen der Operatoren $\bar{y}_s$ und $\partial/\partial \bar{y}_s$

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \bar{y}_s}\bar{y}_r - \bar{y}_r \frac{\partial}{\partial \bar{y}_s} &= \delta_{rs}, \\ \frac{\partial}{\partial \bar{y}_s}\frac{\partial}{\partial \bar{y}_r} - \frac{\partial}{\partial \bar{y}_r}\frac{\partial}{\partial \bar{y}_s} &= 0 \end{aligned}\right. \qquad \bar{y}_s \bar{y}_r - \bar{y}_r \bar{y}_s = 0 \tag{36}$$

erfüllt sind.

Die erste dieser Relationen folgt aus den Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \bar{y}_s}\bar{y}_s &= n_s + 1, \\ \bar{y}_s \frac{\partial}{\partial \bar{y}_s} &= n_s, \end{aligned}\right\} \tag{37}$$

die sich aus (33) ableiten lassen; die übrigen Relationen sind offenbar auch erfüllt. Also ist die Transformation (33) kanonisch.

§ 6. Wir müssen nun den durch (33) definierten Übergang vom Hilbertschen Raum der $\bar{y}_r$ zum Diracschen Raum der n_s untersuchen. Wir betrachten zunächst den Fall einer Variablen $\bar{y}_r$, die wir mit z bezeichnen.

Einer Funktion $F(z)$ der Variablen z im Hilbertschen Raume entspricht eine Funktion $c(n)$ der ganzen Zahl n im Diracschen Raume. Den Übergang von $F(z)$ zu $c(n)$ vermittelt nach der allgemeinen Diracschen Transformationstheorie ein vollständiges Funktionensystem $f(n, z)$ und zwar in dem Sinne, daß

$$F(z) = \sum_n c(n) f(n, z) \tag{38}$$

ist. Die Gleichungen (33), welche die Transformation definieren, wollen wir hier in der Form

$$\begin{aligned} z &\to S = \frac{\Phi(n)}{\Phi(n-1)} e^{-\frac{\partial}{\partial n}} \\ \frac{\partial}{\partial z} &\to T = \frac{(n+1)\Phi(n)}{\Phi(n+1)} e^{\frac{\partial}{\partial n}} \end{aligned} \tag{39}$$

schreiben. Sie bedeuten, daß das Resultat der Anwendung des Operators z bzw. $\partial/\partial z$ auf die linke Seite $F(z)$ von (38) nach den Funktionen $f(n, z)$ entwickelt werden kann, wobei die Entwicklungskoeffizienten die Resultate $Sc(n)$ bzw. $Tc(n)$ der Anwendung der Operatoren S bzw. T auf die $c(n)$ der Formel (38) sind. Also:

$$zF(z) = \sum_n [Sc(n)] \cdot f(n, z), \tag{40}$$

$$\frac{\partial F(z)}{\partial z} = \sum_n [Tc(n)] \cdot f(n, z), \tag{41}$$

wo, nach den Formeln (39), die Koeffizienten $Sc(n)$ und $Tc(n)$ die folgende Bedeutung haben:

$$Sc(n) = \frac{\Phi(n)}{\Phi(n-1)} \cdot c(n-1), \tag{42}$$

$$Tc(n) = \frac{(n+1)\Phi(n)}{\Phi(n+1)} c(n+1). \tag{43}$$

Ersetzt man in (40) n durch $n+1$ und in (41) n durch $n-1$, so kann man diese Formeln schreiben:

$$zF(z) = \sum_n \frac{\Phi(n+1)}{\Phi(n)} c(n) f(n+1, z), \tag{44}$$

$$\frac{\partial F(z)}{\partial z} = \sum_n \frac{n\Phi(n-1)}{\Phi(n)} c(n) f(n-1, z). \tag{45}$$

Nun kann man aber die Entwicklung (38) unmittelbar mit z multiplizieren bzw. nach z differentieren. Man erhält:

$$zF(z) = \sum_n c(n)\, z f(n, z) \tag{46}$$

$$\frac{\partial F(z)}{\partial z} = \sum_n c(n) \frac{\partial f(n, z)}{\partial z}, \tag{47}$$

Die Ausdrücke (44) und (46), sowie (45) und (47) müssen einander gleich sein, und zwar identisch in der Funktion $F(z)$, also auch in den $c(n)$, d. h. gliedweise. Die Funktion $f(n, z)$ muß den folgenden Funktionalgleichungen genügen

$$z f(n, z) = \frac{\Phi(n+1)}{\Phi(n)} f(n+1, z), \tag{48}$$

$$\frac{\partial f(n, z)}{\partial z} = \frac{n \Phi(n-1)}{\Phi(n)} f(n-1, z). \tag{49}$$

Multipliziert man (49) mit z und drückt man das Produkt $z f(n-1, z)$ mit Hilfe von (48) durch $f(n, z)$ aus, so bekommt man

$$z \frac{\partial f(n, z)}{\partial z} = n f(n, z), \tag{50}$$

eine Differentialgleichung, deren Gültigkeit man bereits aus (37) folgern konnte. Ihre Lösung ist

$$f(n, z) = f(n) \cdot z^n. \tag{51}$$

Setzt man (51) in (48) ein, so bekommt man daraus

$$f(n) \Phi(n) = f(n+1) \Phi(n+1). \tag{52}$$

Der Ausdruck (52) ist also unabhängig von n; man kann ihn gleich 1 setzen.

Wir haben also die Funktion $f(n, z)$ bis auf einen von n und z unabhängigen Faktor bestimmt

$$f(n, z) = \frac{z^n}{\Phi(n)}. \tag{53}$$

Die Funktionen $f(n, z)$ können als Eigenfunktionen des Operators $z \frac{\partial}{\partial z}$ aufgefaßt werden. Diesem Operator muß man ein Grundgebiet, d. h. ein Bereich der Veränderung der Variablen zuordnen, und zwar ist diese Zuordnung auf verschiedene Weisen möglich. Verschiedene Annahmen über das Grundgebiet führen zu verschiedenen kanonischen Transformationen von der Form (33). Nimmt man z. B. an, daß das Grundgebiet ein Kreis in der komplexen z-Ebene um den Nullpunkt ist*, und daß die Eigenfunktionen in diesem Gebiet eindeutig und endlich sein sollen, so bekommt man die Eigenfunktionen $f(n, z) = z^n$, also $\Phi(n) = 1$. Oder aber man kann mit Hilfe einer linearen kanonischen Transformation den

* Da z die Bedeutung eines mit einem willkürlichen Phasenfaktor behafteten Entwicklungskoeffizienten $\bar{y}_s$ hat, entspricht in diesem Falle die Integration über das Grundgebiet der Mittelung über die Phasenfaktoren der $\bar{y}_s$.

Operator $z\frac{\partial}{\partial z}+\frac{\partial}{\partial z}\cdot z$ in den Hamiltonschen Operator eines Oszillators verwandeln und dann von den Eigenfunktionen dieses Operators — den Hermiteschen Orthogonalfunktionen — zurück zu den Eigenfunktionen des ursprünglichen Operators gelangen. Auf diese Weise erhält man die Eigenfunktionen $f(n,z)=\frac{z^n}{\sqrt{n!}}$, also $\Phi(n)=\sqrt{n!}$. Wir werden später sehen, daß diese beiden Ausdrücke für $\Phi(n)$ eine wichtige Rolle spielen.

Der Übergang zu mehreren Variablen ergibt sich ohne weiteres; die Eigenfunktionen sind hier Produkte der Eigenfunktionen für eine Variable. Wir wollen uns nur die endgültige Formel für die kanonische Transformation einer Funktion $\overline{\Omega}(\bar{y}_1,\bar{y}_2,\ldots)$ im Hilbertschen Raume in eine Funktion $\psi(n_1,n_2,\ldots)$ im Diracschen Raume merken:

$$\overline{\Omega}(\bar{y}_1,\bar{y}_2,\ldots)=\sum_{n_1,n_2,\ldots}\psi(n_1,n_2,\ldots)\frac{\bar{y}_1^{n_1}\bar{y}_2^{n_2}\ldots}{\Phi(n_1)\cdot\Phi(n_2)\ldots}. \tag{54}$$

§ 7. Die in den beiden letzten Paragraphen besprochene Theorie der kanonischen Transformation (33) erlaubt uns, die Wellengleichung im Diracschen Raume aufzustellen und ihre Lösung sofort anzugeben, wenn man die Lösung der Wellengleichung im Hilbertschen Raume kennt. Die Transformation der Gleichung selbst ist eigentlich unnötig; wir wollen sie jedoch durchführen, um den Vergleich mit den Diracschen Formeln zu erleichtern. In der Formel (21) für die Hamiltonsche Funktion F müssen wir die Operatoren $\bar{y}_s$ und $\bar{y}_r=\frac{\partial}{\partial\bar{y}_r}$ durch ihre Ausdrücke (33) ersetzen. Wir erhalten:

$$F=\sum_s K_{ss}n_s+\sum_{r\neq s}K_{rs}\frac{\Phi(n_r)\Phi(n_s)}{\Phi(n_r-1)\Phi(n_s+1)}(n_s+1)e^{\frac{2\pi i}{h}(\sigma_r-\sigma_s)}. \tag{55}$$

Bezeichnen wir mit $\psi(n_1,n_2,\ldots)$ die Wellenfunktion im Diracschen Raume, so genügt sie der Wellengleichung

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}\psi(n_1,n_2,\ldots)+F\psi(n_1,n_2,\ldots)=0 \tag{56}$$

oder ausführlicher

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}\psi(n_1,n_2,\ldots)+\Big(\sum_s K_{ss}n_s\Big)\psi(n_1n_2\ldots)$$
$$+\sum_{r\neq s}K_{rs}\frac{\Phi(n_r)\Phi(n_s)}{\Phi(n_r-1)\Phi(n_s+1)}\cdot(n_s+1)$$
$$\cdot\psi(n_1,\ldots n_r-1,\ldots n_s+1,\ldots)=0. \tag{56*}$$

Die Lösung dieser Gleichung ist uns bereits bekannt: $\psi(n_1, n_2, \ldots)$ ist der Entwicklungskoeffizient in (54), falls $\overline{\Omega}(\bar{y}_1, \bar{y}_2, \ldots)$ der Differentialgleichung (28) genügt. Das läßt sich auch unmittelbar verifizieren, indem man (54) in die Differentialgleichung einsetzt und die Koeffizienten aller Potenzprodukte der $\bar{y}_s$ gleich Null setzt: man bekommt dabei genau die Gleichung (56*).

§ 8. Wir wollen nun die physikalische Bedeutung der Funktion $\Phi(n)$ finden, indem wir sie auf die von Fowler† eingeführte Funktion $\gamma(n)$ zurückführen.

Die physikalische Bedeutung†† der Größe

$$|\psi(n_1, n_2, \ldots)|^2 \tag{57}$$

ist die nach einer gewissen Statistik berechnete Wahrscheinlichkeit dafür, daß n_1-Systeme der Gesamtheit sich im ersten, n_2-Systeme im zweiten usw. Zustande††† befinden. Diese Wahrscheinlichkeit ist von der Art der zugrunde gelegten Statistik abhängig. Davon unabhängig ist aber der Koeffizient des Potenzprodukts in der Entwicklung (54), also, wenn wir diese Entwicklung in der Form

$$\overline{\Omega}(\bar{y}_1, \bar{y}_2, \ldots) = \sum_{n_1 n_2 \ldots} a(n_1, n_2 \ldots)\, \bar{y}_1^{n_1}\, \bar{y}_2^{n_2} \ldots \tag{58}$$

schreiben, die Größe

$$a(n_1, n_2, \ldots) = \frac{\psi(n_1, n_2, \ldots)}{\Phi(n_1)\, \Phi(n_2) \ldots}. \tag{59}$$

Das folgt daraus, daß die Lösung Ω der Wellengleichung (28) von der Art der gewählten Statistik unabhängig ist. Wir führen eine weitere Größe ein, nämlich die Wahrscheinlichkeit

$$|A(n_1, n_2, \ldots)|^2 \tag{60}$$

der Verteilung $n_1, n_2, \ldots$ für eine bestimmte Reihenfolge der Systeme (z. B. die ersten n_1-Systeme im ersten, die folgenden n_2-Systeme im zweiten Zustande usw.). Nach Fowler ist diese Größe mit der Wahrscheinlichkeit $|\psi(n_1 n_2 \ldots)|^2$ der Verteilung ohne Rücksicht auf die Reihenfolge der Systeme durch die Relation

$$\psi(n_1, n_2, \ldots)|^2 = c(n_1, n_2, \ldots) \cdot |A(n_1, n_2, \ldots)|^2 \tag{61}$$

---

† R. H. Fowler, l. c., Proc. Roy. Soc. (A) **113**, 432, 1926.

†† Vgl. die Hypothese in § 9.

††† Wir erinnern an die in § 2 gegebene Definition des Begriffes „Zustand eines Systems". Wenn die y_s Entwicklungskoeffizienten nach den Eigenfunktionen $\varphi_s(q, t)$ des Operators B sind, so ist der s-te Zustand durch den s-ten Eigenwert β_s dieses Operators charakterisiert.

verknüpft, wo $c(n_1, n_2, \ldots)$ das statistische Gewicht der Verteilung (number of complexions) bezeichnet. Man darf annehmen — wenigstens wenn man von der Fermischen Statistik absieht —, daß die Art der Statistik durch den Faktor $c(n_1, n_2, \ldots)$ charakterisiert wird, und daß $|A(n_1, n_2, \ldots)|^2$ von der Statistik unabhängig ist. Im Falle der Fermischen Statistik können wir das Verschwinden der entsprechenden Wahrscheinlichkeiten formal dem Faktor $c(n_1, n_2, \ldots)$ zuschreiben. Nach Fowler ist $c(n_1, n_2, \ldots)$ proportional dem Produkte von Funktionen $\gamma(n_s)$, die von je einer Zahl n_s abhängen und für die Art der Statistik charakteristisch sind. Da es sich nur um relative Wahrscheinlichkeiten handelt, kann man den Proportionalitätsfaktor gleich 1 setzen.

$$c(n_1, n_2, \ldots) = \gamma(n_1)\gamma(n_2)\ldots \tag{62}$$

$$|\psi(n_1, n_2, \ldots)|^2 = \gamma(n_1)\gamma(n_2)\ldots|A(n_1 n_2 \ldots)|^2. \tag{63}$$

Diese Formeln gelten also nach Fowler. Andererseits können wir unsere Formel (59) in der Form

$$|\psi(n_1, n_2, \ldots)|^2 = \Phi^2(n_1)\Phi^2(n_2)\ldots|a(n_1, n_2, \ldots)|^2 \tag{64}$$

schreiben. Für die Bose-Einsteinsche Statistik ist

$$\gamma(n) = 1, \quad \Phi^2(n) = n! \text{ (Bose-Einstein)} \tag{65}$$

(die erste Formel gilt nach Fowler, die zweite nach Dirac).

Führt man diese Ausdrücke in (63) und (64) ein und setzt man (63) und (64) einander gleich, so bekommt man

$$|a(n_1, n_2\ldots)|^2 = \frac{|A(n_1, n_2\ldots)|^2}{n_1!\, n_2!\ldots}. \tag{66}$$

Da sowohl $a(n_1, n_2\ldots)$ als auch $A(n_1, n_2,\ldots)$ von der Art der Statistik unabhängig sind, gilt diese Formel für jede Statistik. Sie liefert auch die physikalische Bedeutung des Koeffizienten $a(n_1, n_2,\ldots)$ in (58). Für die klassische Statistik ist nämlich

$$\gamma(n) = \frac{1}{n!} \quad \text{(klassisch)}. \tag{67}$$

Setzt man diesen Wert von $\gamma(n)$ in (63) ein und vergleicht man das Resultat mit (66), so bekommt man

$$|a(n_1, n_2, \ldots)|^2 = |\psi(n_1, n_2, \ldots)|^2 \quad \text{(klassisch)}. \tag{68}$$

Das Absolutquadrat von $a(n_1, n_2, \ldots)$ ist also einfach gleich der Wahrscheinlichkeit der Verteilung nach der klassischen Statistik. Daraus ergibt sich der Wert von $\Phi(n)$ nach der klassischen Statistik

$$\Phi(n) = 1; \quad (n = 0, 1, \ldots) \quad \text{(klassisch)}. \tag{69}$$

Wir wollen jetzt allgemein die Fowlersche Funktion $\gamma(n)$ durch unsere $\Phi(n)$ ausdrücken. Wir führen (66) in (64) ein und vergleichen das Resultat mit (63).

Wir erhalten

$$\gamma(n_1),\ \gamma(n_2)\ldots = \frac{\Phi^2(n_1)}{n_1!}\cdot\frac{\Phi^2(n_2)}{n_2!} \tag{70}$$

und, da diese Formel eine Identität in $n_1, n_2, \ldots$ darstellt,

$$\gamma(n) = \frac{\Phi^2(n)}{n!}. \tag{71}$$

Die kanonische Transformation (33*) kann jetzt geschrieben werden, wenn man der Kürze halber das Zeichen s wegläßt:

$$\left.\begin{aligned} \bar{y} &= \sqrt{n!\,\gamma(n)}\, e^{-\frac{\partial}{\partial n}} \frac{1}{\sqrt{n!\,\gamma(n)}} \\ \frac{\partial}{\partial \bar{y}} &= \frac{\sqrt{\gamma(n)}}{\sqrt{n!}}\, e^{-\frac{\partial}{\partial n}} \frac{\sqrt{n!}}{\sqrt{\gamma(n)}} \end{aligned}\right\} \tag{72}$$

Die Beziehung

$$\Phi(n) = \sqrt{n!\,\gamma(n)} = \sqrt{\Gamma(n+1)\,\gamma(n)} \tag{73}$$

rechtfertigt unsere Forderung (34), daß $\Phi(n)$ für negative ganze n unendlich wird.

§ 9. Wir sind nun imstande, das statistische Problem allgemein zu formulieren und — unter Einführung einer naheliegenden physikalischen Hypothese — zu lösen. Wir formulieren das Problem folgendermaßen:

Die Statistik einer Gesamtheit von N mechanischen Systemen sei durch die Funktion $\Phi(n)$ [Formel (73)] charakterisiert. Wir betrachten zwei mechanische Größen $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{b}$ mit den Operatoren A und B und den (diskreten) Eigenwerten α_s und β_s. Zur Zeit $t = 0$ seien die Wahrscheinlichkeitsamplituden

$$\psi_0^{(\alpha)}(n_1, n_2, \ldots) \tag{74}$$

der Verteilungen der Eigenwerte α_s gegeben. Zu berechnen sind die Wahrscheinlichkeitsamplituden

$$\psi_t^{(\beta)}(n_1, n_2, \ldots) \tag{75}$$

der Verteilungen der Eigenwerte β_s zur Zeit t.

Dem von Dirac behandelten Problem entspricht die Annahme, daß erstens $\Phi(n) = \sqrt{n!}$ ist, und zweitens, daß die Operatoren A und B übereinstimmen und gleich dem Energieoperator des ungestörten Systems sind.

Die Lösung des soeben formulierten allgemeineren Problems gelingt auf folgendem Wege.

Wir bilden, wie in § 1, ein Grundsystem von Funktionen (Lösungen der Schrödingerschen Gleichung)

$$\psi_1(q, t),\ \psi_2(q, t),\ \ldots, \tag{76}$$

welche für $t = 0$ in die Eigenfunktionen

$$\psi_1(q),\ \psi_2(q),\ \ldots \tag{77}$$

des Operators A übergehen. Die Eigenfunktionen des Operators B seien mit

$$\varphi_1(q, t),\ \varphi_2(q, t) \tag{78}$$

bezeichnet. Mit Hilfe der beiden Funktionensysteme berechnen wir die Matrix

$$Y_{rs} = \int \overline{\varphi}_r(q, t)\, \psi_s(q, t)\, \varrho\, dq. \tag{79}$$

Mit den zu den gegebenen Wahrscheinlichkeitsamplituden (74) konjugierten Größen und den willkürlichen Parametern $g_1, g_2, \ldots$ bilden wir die erzeugende Funktion

$$\mathfrak{Q}^0(g_1, g_2, \ldots) = \sum_{n_1 n_2 \ldots} \overline{\psi}_0^{(\alpha)}(n_1 n_2 \ldots)\, \frac{g_1^{n_1} g_2^{n_2} \ldots}{\Phi(n_1)\, \Phi(n_2) \ldots}, \tag{80}$$

wo die Summation über alle nicht negativen Werte von $n_1, n_2, \ldots$ zu erstrecken ist, welche der Bedingung

$$n_1 + n_2 + \cdots = N \qquad \text{(Anzahl der Systeme)} \tag{81}$$

genügen. Die Funktion $\mathfrak{Q}^0$ ist also eine homogene Funktion N-ten Grades in den Parametern g_s. In $\mathfrak{Q}^0$ ersetzen wir die Parameter g_s durch die Linearformen

$$g_s = \sum_r \overline{Y}_{rs}\, y_r, \tag{82}$$

wo die y_r neue Parameter sind. Die auf diese Weise erhaltene Funktion der y_r, die wir mit $\mathfrak{Q}$ bezeichnen wollen,

$$\mathfrak{Q}(y_1, y_2, \ldots) = \mathfrak{Q}^0(g_1, g_2, \ldots) \tag{83}$$

genügt der Wellengleichung (27) im Hilbertschen Raume. Wir entwickeln $\mathfrak{Q}$ nach Potenzen von y_s und schreiben die Entwicklung in der Form

$$\mathfrak{Q}(y_1, y_2, \ldots) = \sum_{n_1 n_2 \ldots} \overline{\psi}_t^{(\beta)}(n_1, n_2, \ldots)\, \frac{y_1^{n_1} y_2^{n_2} \ldots}{\Phi(n_1)\, \Phi(n_2) \ldots}. \tag{84}$$

Die Größen $\overline{\psi}_t^{(\beta)}(n_1 n_2 \ldots)$ genügen dann der zu (56*) konjugiert komplexen Wellengleichung im Diracschen Raume. Um die physikalische Deutung der eingeführten Größen zu erhalten, wollen wir nun, in Verallgemeinerung des Diracschen Ansatzes, die folgende physikalische Hypothese (die wir zum Teil schon in § 8 benutzt haben) aussprechen.

Hypothese. Die Absolutquadrate der Lösungen der Wellengleichung im Diracschen Raume

$$|\psi_t^{(\beta)}(n_1, n_2, \ldots)|^2 \tag{85}$$

sind die Wahrscheinlichkeiten der Verteilungen $(n_1, n_2, \ldots)$ der Eigenwerte $\beta_1, \beta_2, \ldots$ des Operators B.

Wir müssen hier auf eine Schwierigkeit aufmerksam machen, die bei der Normierung der Wahrscheinlichkeitsamplituden $\psi(n_1, n_2, \ldots)$ auftritt. Für die Bose-Einsteinsche Form der Statistik folgt, wie schon Dirac bemerkt hat, aus dem Bestehen der Gleichung

$$\sum_{n_1 n_2 \ldots} |\psi(n_1, n_2, \ldots)|^2 = 1$$

zu einem bestimmten Zeitpunkt das Bestehen dieser Gleichung zu jeder späteren Zeit. Für andere Statistiken dagegen ist das möglicherweise nicht der Fall.

§ 10. Wir betrachten jetzt Spezialfälle des allgemeinen Problems.

Wir nehmen an, daß A der Energieoperator zur Zeit $t = 0$ und B der Energieoperator zur Zeit t ist

$$A = H(0); \qquad B = H(t). \tag{86}$$

Dann fallen die Eigenfunktionen $\psi_s(q, t)$ und $\varphi_s(q, t)$ für $t = 0$ zusammen

$$\psi_s(q, 0) = \varphi_s(q, 0) \tag{87}$$

und das Matrixelement Y_{rs} (79) reduziert sich für $t = 0$ auf δ_{rs}, so daß dann die Größen y_s mit den g_s zusammenfallen

$$y_s(0) = g_s; \qquad Y_{rs}(0) = \delta_{rs}. \tag{88}$$

Die Koeffizienten $\bar{\psi}_t^{(\beta)}(n_1, n_2, \ldots)$ in (84) haben die Anfangswerte $\bar{\psi}^{(\alpha)}(n_1, n_2, \ldots)$ der Formel (80), und das in § 9 beschriebene Verfahren liefert die Lösung der Diracschen Gleichung nach vorgeschriebenen Anfangsbedingungen.

Wir betrachten jetzt den Fall, wo die Gesamtheit aus einem einzigen System besteht, das sich zur Zeit $t = 0$ im Zustand s befindet. Dann ist die erzeugende Funktion Ω^0 gleich

$$\Omega^0(g_1, g_2, \ldots) = \frac{1}{\Phi(1)} g_s \tag{89}$$

und die Funktion $\Omega(y_1, y_2, \ldots)$ ist

$$\Omega(y_1, y_2, \ldots) = \sum_r \bar{Y}_{rs} \frac{y_r}{\Phi(1)}. \tag{90}$$

Nach den Bezeichnungen der Formel (84) ist

$$\bar{\psi}_t(0, 0, \ldots, \overset{(r)}{1}, 0, \ldots) = \bar{Y}_{rs} \tag{91}$$

(die Einheit auf der $r$ten Stelle).

Das Absolutquadrat dieser Größe

$$|\psi_t|^2 = |Y_{rs}|^2 \tag{92}$$

ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß zur Zeit t im Zustande r sich ein System (nämlich das einzige) befindet. Mit anderen Worten ist das die Übergangswahrscheinlichkeit vom Zustand s in den Zustand r, was mit der von Born* gegebenen Definition dieser Größe zusammenfällt. Übrigens ist diese Wahrscheinlichkeit unabhängig von der Art der Statistik, was auch zu erwarten war.

Als weiteres Beispiel betrachten wir eine Gesamtheit von N Systemen, die sich zur Zeit $t = 0$ alle in einem und demselben Zustand s befinden. Die Funktionen $\mathfrak{Q}^0$ und $\mathfrak{Q}$ sind dann

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{Q}^0 &= \frac{(g_s)^N}{\Phi(N)}, \\ \mathfrak{Q} &= \frac{\left(\sum_r \bar{Y}_{rs} y_r\right)^N}{\Phi(N)}. \end{aligned}\right\} \tag{93}$$

Die Wahrscheinlichkeitsamplitude $\bar{\psi}_t(n_1, n_2, \ldots)$ für die Verteilung $(n_1, n_2, \ldots)$ zur Zeit t ist

$$\bar{\psi}_t(n_1, n_2, \ldots) = \frac{N!}{\Phi(N)} \cdot \frac{\Phi(n_1)}{n_1!} \frac{\Phi(n_2)}{n_2!} \ldots Y_{1s}^{n_1} Y_{2s}^{n_2} \ldots \tag{94}$$

Für die Bose-Einsteinsche Statistik ist wegen $\Phi(n) = \sqrt{n!}$ das Absolutquadrat dieser Größe, d. h. die Wahrscheinlichkeit der Verteilung, gleich

$$|\psi_t(n_1, n_2, \ldots)|^2 = \frac{N!}{n_1!\, n_2! \ldots} |Y_{1s}|^{2n_1} \cdot |Y_{2s}|^{2n_2} \ldots \tag{95}$$

Wegen der Bedeutung von $|Y_{rs}|^2$ fällt im betrachteten Spezialfall diese Wahrscheinlichkeit mit der nach der gewöhnlichen Wahrscheinlichkeitsrechnung berechneten zusammen.

Für

$$n_r = N; \qquad n_k = 0 \quad (k \neq r)$$

wird der Ausdruck (95) unabhängig von der Funktion $\Phi(n)$ und gleich

$$|Y_{rs}|^{2N}.$$

---

* M. Born, Das Adiabatenprinzip in der Quantenmechanik. ZS. f. Phys. **40**, 107, 1926.

Wir haben gesehen [Formeln (65) und (69)], daß für die klassische Statistik $\Phi(n) = 1$ und für die Bose-Einsteinsche $\Phi(n) = \sqrt{n!}$ zu setzen ist. Um die Fermische Statistik zu erhalten, müssen wir

$$\left.\begin{aligned} \Phi(0) = \Phi(1) &= 1, \\ \Phi(2) = \Phi(3) &= \ldots = 0 \end{aligned}\right\} \tag{96}$$

setzen. Die Funktion $\Phi(n)$ verschwindet also für $n \geqq 2$. In den Formeln (80) und (84) steht sie aber im Nenner.

Das bringt einige Schwierigkeiten mit sich. Es scheint aber, daß man diese Schwierigkeiten — wenigstens formal — umgehen kann. Denn die gegebenen Wahrscheinlichkeitsamplituden der Anfangsverteilung $\psi_0(n_1, n_2 \ldots)$ sind für alle Folgen der Zahlen $(n_1, n_2 \ldots)$, die nicht aus lauter Nullen und Einern bestehen, gleich Null. Man kann also annehmen, daß in der Funktion $\mathfrak{Q}^0(g_1 g_2 \ldots)$ Glieder mit verschwindenden Nennern überhaupt nicht vorkommen. In der Reihe (84) bedeutet aber das Verschwinden der Nenner nur, daß die Zähler verschwinden sollen. Die in dieser Arbeit entwickelte Theorie scheint also auch auf die Fermische Statistik anwendbar zu sein.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Prof. M. Born für sein freundliches Interesse für meine Arbeit und dem International Education Board für deren Ermöglichung herzlich danken.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Zusammenhang zwischen Stromdichte und Kathodenfall der Glimmentladung bei Verwendung einer Schutzringkathode und Korrektion der Temperaturerhöhung des Gases.

Von **A. Güntherschulze** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 26. April 1928.)

1. Die Kathode der Glimmentladung bestand aus einem flachen Eisenzylinder von 3,0 cm Dicke, 11,3 cm Durchmesser und 2,3 kg Gewicht, der nach dem Schutzringprinzip unterteilt war und eine so große Wärmekapazität hatte, daß er sich während einer Versuchsreihe nur unwesentlich erwärmte. 2. Die mittlere Übertemperatur des Gases wurde berechnet. Aus ihr ergab sich die mittlere freie Weglänge im Fallraum statt des früher benutzten Gasdruckes als maßgebende Variable. 3. Die benutzten Gase (He, Ne, Ar, H_2, N_2, O_2) wurden im Entladungsraum selbst durch eine Glimmentladung mit Alkalikathode (mit Ausnahme von O_2) gereinigt. Die Kathode wurde durch langdauernde Kathodenzerstäubung von allen Verunreinigungen und Fremdgasen befreit. 4. Der Kathodenfall wurde durch Nähern von Anode und Kathode bis zum völligen Verschwinden der Anodenglimmhaut (nicht bis zum Spannungsminimum!) ermittelt. 5. Die Messungen ergaben, daß einzig und allein beim Helium die Ähnlichkeitsgesetze $l\sqrt{j} = \text{const}$ und $\frac{d}{l} = \text{const}$ (l mittlere freie Weglänge, j Stromdichte, d Fallraumdicke) bei konstantem Kathodenfall erfüllt sind. Infolgedessen läßt sich nur bei Helium der Zusammenhang zwischen Kathodenfall, Stromdichte und mittlerer freier Weglänge durch eine einzige Kurve darstellen. Diese Kurve läßt sich nicht durch eine einfache analytische Formel wiedergeben. Bei allen anderen untersuchten Gasen gelten die Ähnlichkeitsgesetze keineswegs. Vielmehr steigt bei ihnen allen die Stromdichte mit abnehmender Weglänge viel schneller, als es den Ähnlichkeitsgesetzen entspricht. Es finden also bei all diesen Gasen in der Entladung mit der Stromdichte beschleunigt zunehmende Vorgänge statt, die die Entladung erleichtern. 6. Diese Störungen werden sich nur vermeiden und die ungestörten Gesetzmäßigkeiten nur dann ermitteln lassen, wenn mit viel kleineren Stromdichten, d. h. bei viel geringeren Gasdrucken gearbeitet wird, als in dieser Untersuchung. Das bedingt aber Kathoden, die nach Quadratmetern, und Gefäße, die nach Kubikmetern messen.

Über den Zusammenhang zwischen Kathodenfall und Stromdichte der Glimmentladung liegen eine größere Anzahl von Untersuchungen vor. Die mitgeteilten Werte sind jedoch undefiniert, weil sie auf den Gasdruck bezogen sind, während sie nicht von diesem, sondern von der mittleren freien Weglänge abhängen, mit anderen Worten, weil bei ihnen weder die Temperaturerhöhung der Kathode, noch die des Gases berücksichtigt ist und auch die durch die Randwirkung der Kathode hervor-

gerufenen Störungen nicht vermieden worden sind, von den Schwierigkeiten der Messung des Kathodenfalls ganz abgesehen.

Es erübrigt sich also, auf die Versuche näher einzugehen. Im folgenden habe ich versucht, sämtliche Fehlerquellen möglichst zu eliminieren. Diese sind:

I. Randstörungen und Temperaturerhöhung der Kathode.

Die Randstörungen lassen sich durch das Schutzringprinzip vermeiden. Die Kathode wird in eine zentrale Kreisfläche und einen diese konzentrisch in möglichst geringem Abstand umhüllenden Ring unterteilt. Beide werden parallel geschaltet und der von jedem der beiden Teile aufgenommene Glimmstrom für sich mit gleichen Amperemetern gemessen. Aus praktischen Gründen empfiehlt es sich, beiden Teilen gleiche Oberflächen zu geben.

Da die Glimmentladung nur von der Stirnfläche der Kathode ausgehen soll, muß die zylindrische Seitenfläche des Schutzringes gegen das Übergreifen der Entladung geschützt sein. Das geschieht am saubersten, indem um den Schutzring ein weiterer isolierter Metallring in sehr geringem Abstand gelegt wird. Ist der Abstand zwischen beiden kleiner als die Fallraumdicke der Glimmentladung, so kann diese nicht in den Zwischenraum hineingreifen und bleibt vollständig auf die Stirnfläche von Mittelkathode und Schutzring beschränkt.

Sollen sich die unvermeidlichen Temperaturerhöhungen des Gases im Fallraum in engen Grenzen halten, so muß die Stromdichte und damit der Gasdruck gering sein. Das bedingt wiederum eine große Kathodenfläche. Es wurden für die Versuche eine Mittelkathode von 50 cm^2 und ein Schutzring von gleicher Oberfläche benutzt. Die Gesamtfläche betrug also 100 cm^2, der Gesamtdurchmesser der Kathode 11,5 cm.

Damit sich die Kathode während der Versuche nur wenig erwärmt, ist erstens eine große Wärmekapazität und zweitens eine gute Kühlung erwünscht. Die Kathode hatte deshalb eine Dicke von 3,0 cm und ein Gewicht von 2300 g. Sie bestand aus Eisen. Eine Wattsekunde erwärmte sie um 0,001° C.

Die ganze Anordnung stand, durch eine dünne isolierende Schicht von ihr getrennt, auf der Messinggrundplatte eines großen Rezipienten. Die Grundplatte wurde durch Kühlwasser bespült.

Über die Kühlwirkung einer Unterlage auf eine daraufgesetzte Scheibe bestehen vielfach irrtümliche Ansichten. Wird eine ebene Scheibe

auf eine ebene Unterlage gelegt, so berührt sie diese bekanntlich nur in sehr wenigen Punkten. An allen übrigen Punkten befindet sich eine außerordentlich dünne Luftschicht zwischen beiden. Bei Atmosphärendruck schwächt diese trennende Luftschicht infolge ihrer außerordentlich geringen Dicke den Wärmestrom zwischen Scheibe und Unterlage nur sehr wenig. Wird jedoch evakuiert, so beginnt infolge des von Kundt und Warburg* entdeckten, von Smoluchowski** gemessenen Temperatursprunges schon bei einem Drucke von mehreren Millimetern Quecksilber die Wärmeleitung durch die Luft abzunehmen, um bei geringen Drucken Null zu werden. Es bleibt dann nur noch die Wärmeleitung durch die wenigen sich berührenden Punkte übrig, so daß der Wärmestrom unter Umständen auf den zehnten Teil und weniger des Wärmestromes bei Atmosphärendruck sinkt. Es ist leicht möglich, eine solche Scheibe auf einer auf Zimmertemperatur befindlichen Unterlage auf 100° C und mehr zu erhitzen.

Die Wärmeleitung wird in diesem Falle verbessert, wenn erstens die Scheibe schwer gemacht wird, so daß sich die Berührungsfläche vergrößert, und zweitens eine dünne weichere Zwischenschicht eingeschoben wird, die sich beiderseits besser anschmiegt. Als solche diente die isolierende Glimmerschicht.

Eine Kontrolle der Anordnung während der Messungsreihen mit Hilfe eines Thermoelementes ergab Temperaturanstiege von weniger als 2° C.

II. Die Ermittlung der Übertemperatur des Gases im Fallraum.

a) Die Erwärmung des Gases selbst. Für die Ermittlung der Übertemperatur des Gases müssen vereinfachende Annahmen gemacht werden, die in Verbindung mit den Unsicherheiten hinsichtlich der Feldverteilung im Fallraum zur Folge haben, daß die Berechnung keine große Genauigkeit beanspruchen kann. Infolgedessen wird als erster Zweck der Temperaturberechnung die Möglichkeit angesehen, einen Überblick über die Größe der Temperaturerhöhung zu gewinnen und dadurch die Messungen auf das Gebiet zu beschränken, in dem die Temperaturerhöhungen so gering sind, daß auch eine ungenaue Kenntnis der Temperaturerhöhung genügt.

---

* A. Kundt und E. Warburg, Pogg. Ann. **156**, 177, 1875.

** M. Smoluchowski, Wied. Ann. **64**, 101, 1898; Wiener Ber. **107**, 304, 1899; **108**, 5, 1899.

Folgende vereinfachende Annahmen werden gemacht:

1. Die Feldstärke im Fallraum ist eine lineare Funktion des Abstandes von der Kathode, die an der Glimmlichtkante praktisch Null wird, wie es Aston fand.

2. Die Energieabgabe der positiven Ionen an das Gas im Fallraum ist an jedem Aufpunkt der an ihm herrschenden Feldstärke proportional. Diese Annahme trifft in erster Annäherung zu, da die mittlere freie Weglänge der positiven Ionen im Vergleich zur Fallraumdicke sehr klein ist und die positiven Ionen bei jedem Stoße im Mittel ein Viertel ihrer Energie abgeben. In zweiter Annäherung schleppen die positiven Ionen die Energie näher an die Kathode heran, als der vereinfachenden Annahme entspricht, wodurch die berechnete Übertemperatur ein wenig zu groß wird.

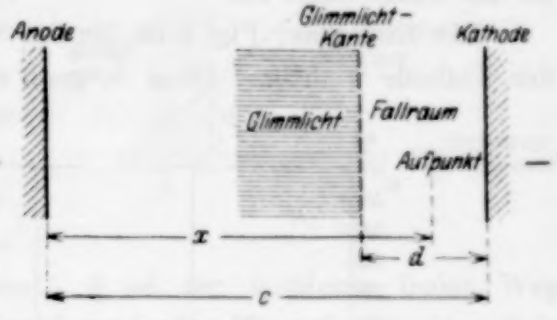


Fig. 1.

3. Rund 80 % der Kathodenfallenergiedichte $V.j$, wo V der Kathodenfall und j die Stromdichte ist, werden im Fallraum an das Gas abgegeben, der Rest geht teils unmittelbar in die Kathode, teils wird er durch die von der Kathode kommenden Elektronen in das negative Glimmlicht und darüber hinaus verschleppt. Der Zahlenwert 80 % hat sich für mittlere Kathodenfälle aus früheren Messungen ergeben. Mit weiter steigendem Kathodenfall nimmt er ab.

4. Für das Wärmeleitvermögen des Gases wird der der mittleren Übertemperatur entsprechende Wert benutzt. Da die Übertemperatur mit Hilfe dieses Wertes erst gefunden werden soll, ist unter Umständen eine sukzessive Näherung nötig.

Bei diesen Annahmen ergibt sich die Temperaturerhöhung u des Gases als Funktion des Abstandes x von der Anode nach der in Fig. 1 gegebenen Bezeichnung aus der Gleichung

$$u = \frac{0{,}8 \,.\, Q}{3\,k \,.\, d^2} \left\{ \frac{d^3\, x}{c} - (x - c + d)^3 \right\}, \qquad (1)$$

worin d die Dicke des Fallraumes, c der Abstand Anode–Kathode, k das Wärmeleitvermögen des Gases bei der Temperatur $u + w_0$ [siehe b)] und $Q = V.j$ ist.

Fig. 2 gibt u als Funktion von x, wenn $V = 800$ Volt, $p = 1$ mm Hg, $j = 10{,}6\,\mathrm{mA/cm^2}$, $d = 0{,}4$ cm, $c = 2{,}00$ cm, $Q = 8{,}48$ Watt gesetzt werden. Die Temperatur der Kathode und Anode wird zu 20° C angenommen und der Temperatursprung zunächst außer acht gelassen.

Ist $c > 5\,d$, so ist die Form dieser Kurve nur noch wenig von c abhängig. Eine Planimetrierung der Kurve ergibt für die mittlere Erwärmung u_m des Gases im Fallraum $u_m = 0{,}80\,u_c$, wo u_c die Temperatur an der Glimmkante ist.

Die Kurve der Fig. 2 ist für das Verständnis der Erscheinungen an der Kathode wichtig. Denn in ganz analoger Weise wie u ändert sich

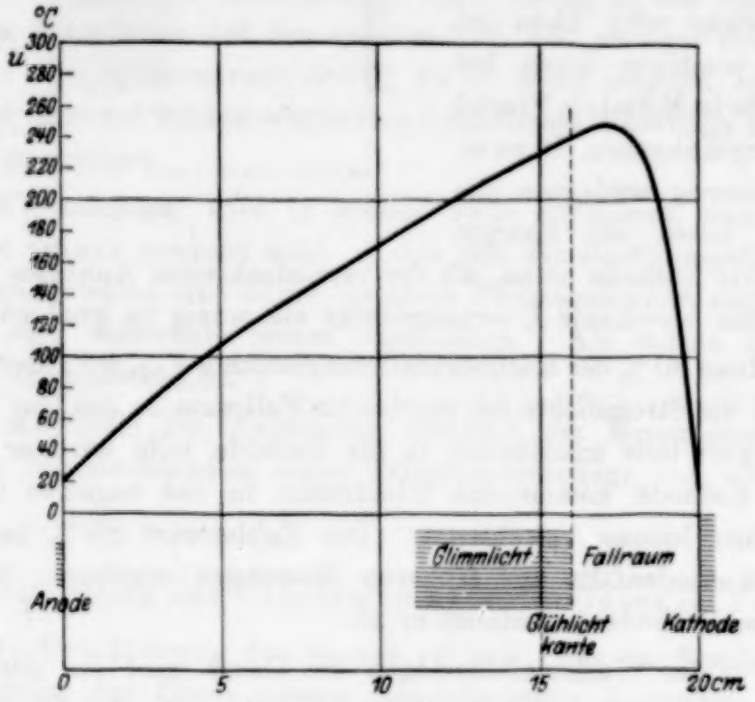


Fig. 2.

vor der Kathode die Gasdichte und die mittlere freie Weglänge der Ionen und Elektronen.

Offenbar können nun mit Hilfe der bekannten Ähnlichkeitsgesetze der Glimmentladung zwei verschiedene Zustände nur dann miteinander verglichen werden, wenn u so klein ist, daß die mittlere freie Weglänge noch nicht wesentlich vom Aufpunkt abhängt. Ist dagegen z. B. $u = 600°$ C, die mittlere freie Weglänge also an der Glimmkante rund dreimal so groß als unmittelbar vor der Kathode, so müssen für eine derartige Entladung andere Gesetzmäßigkeiten gelten, als wenn bei sonst ähnlichen Parametern $u_c = 6°$ C und die Weglänge konstant ist. Es ist in diesem

Falle nicht möglich, durch Berechnung und Berücksichtigung von u_c die beiden Fälle mit Hilfe der Ähnlichkeitsgesetze ineinander überzuführen. Auch aus diesem Grunde sind die Verhältnisse so zu wählen, daß die Übertemperatur des Gases klein bleibt.

b) Die Ermittlung des Temperatursprunges. Ist der Druck eines Gases sehr gering und besteht im Gase ein Temperaturgefälle nach der Gefäßwand hin, so geht die Temperatur des Gases nicht stetig, sondern gemäß Fig. 3 in die der festen Oberfläche über. Seltsamerweise wird in der Literatur nicht die Temperaturdifferenz t_s, sondern die Länge ξ als Temperatursprung bezeichnet. Im folgenden wird t_s Temperatursprung genannt. ξ ist der mittleren freien Weglänge λ des Gases und anscheinend auch der Wurzel aus dem Molekulargewicht proportional. Den Rechnungen sind die folgenden ξ- und λ-Werte zugrunde gelegt:

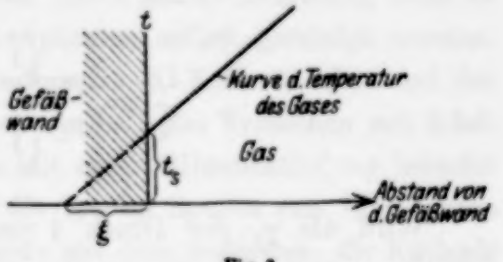


Fig. 3.

	ξ	λ 20° C, 1 mm Hg cm
Helium	4,9	$14{,}73 \cdot 10^{-3}$
Neon	2,2	10,32
Argon	1,6	5,20
Wasserstoff	6,96	9,20
Stickstoff	1,7	4,91
Sauerstoff	1,7	5,30

Der Temperatursprung t_s ist dann gegeben durch

$$t_s = \xi \lambda \frac{dt}{dl}, \tag{2}$$

wo $\frac{dt}{dl}$ das Temperaturgefälle pro Zentimeter Weg im Gase vor der Gefäßwand ist.

Die mittlere Übertemperatur des Gases im Fallraum ergibt sich dann zu

$$t_m = t_s + u_m. \tag{3}$$

Zur Ermittlung der hierdurch bedingten Änderung der mittleren freien Weglänge empfiehlt sich die Anwendung der Formel von Sutherland:

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}\, N \pi \sigma^2 \left(1 + \frac{C}{T}\right)}, \tag{4}$$

worin N die Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit, σ der Molekulardurchmesser, T die absolute Temperatur und C die Sutherlandsche Konstante ist. Da nun bei konstanter Temperatur $N = C_1 . p$ ist, ergibt sich

$$l = \frac{1}{\text{Const} . p \left(1 + \frac{C}{T}\right)}, \tag{5}$$

$$\frac{l_1}{l_0} = \frac{p_0}{p_1} \frac{\left(1 + \frac{C}{T_0}\right)}{\left(1 + \frac{C}{T_1}\right)}. \tag{6}$$

Wird als p_0 der Druck 1 mm Hg, T_0 die Temperatur 295° abs. (22° C) gewählt und die zugehörige Weglänge $l_0 = 1$ gesetzt, so wird

$$l_T = \frac{1 + \frac{C}{295}}{p_{295}\left(1 + \frac{C}{T}\right)} \frac{T}{295}. \tag{7}$$

Dabei ist p_{295} der bei Zimmertemperatur gemessene Druck und $T = t_m + 273$ die mittlere absolute Temperatur des Gases im Fallraum.

In die Tabellen, die die Messungsergebnisse enthalten, ist jedoch nicht l_T, sondern $1/l_T$ als Variable eingetragen. Das bietet den Vorteil, daß aus dem Vergleich von p und $1/l_T$ sogleich die Größe der Korrektion abgelesen werden kann. Denn da p_0 und l_0 beide gleich 1 gesetzt worden sind, sind p und $1/l_T$ einander gleich, wenn $t_m = 0$ ist. Mit anderen Worten, es lassen sich die Werte $1/l_T$ der Tabellen auch als derjenige Druck in Millimeter Quecksilber ansehen, der in der Entladung vorhanden gewesen wäre, wenn die mittlere Temperatur des Fallraumes bei festgehaltener freier Weglänge auf Zimmertemperatur gesenkt worden wäre.

III. Reinigung des Gases und der Kathode.

Bei der Größe der Kathode, die durch die Abmessungen des Fallraumes bei geringen Drucken bedingt war, kam ein verblasenes Gefäß nicht in Frage. Es mußte ein Rezipient verwandt werden. Dieser hatte einen Durchmesser von 23 cm und eine lichte Höhe von 27 cm. Bei der Verwendung von Hahnfett, das viele Stunden hindurch im Vakuum auf 200° C erhitzt worden war, zeigte sich, daß ein derartiges Fett einwandfrei ist, solange es nicht von den Elektronen und Ionen der Entladung

erreicht wird, daß es aber im entgegengesetzten Falle kräftig flüchtige Kohlenwasserstoffe entwickelt. Es mußte also der Rezipient ohne Fett aufgesetzt werden. Es gelang, ihn durch Umgießen mit Klebwachs vollständig vakuumdicht zu bekommen, ohne daß Klebwachs in den Innenraum hineingelangte.

Da bei einer derartigen Zusammensetzung des Gefäßes eine Reinigung von Gefäßwänden und Elektroden durch starke Erhitzung nicht in Frage kam, mußten die Gase im Rezipienten selbst gereinigt werden. Das geschah dadurch, daß eine besondere Na-K-Kathode oben auf der Anode und isoliert von ihr angeordnet wurde. Bei Versuchen mit Edelgasen wurde diese Kathode so lange mit einer Glimmentladung belastet (in der Regel 24 Stunden lang), bis die letzten Spuren von Fremdgasen beseitigt waren. Dabei ruhte die Anode auf dem äußersten, die Kathode umhüllenden Ring, der diese um 0,1 mm überhöhte, so daß die Kathode vollständig gegen eventuell auftretende Alkalidämpfe abgedichtet war. Zur größeren Sicherheit wurde jedoch nach der Reinigung der Gase eine kräftige Glimmentladung an der eigentlichen Kathode viele Stunden lang unterhalten, so daß sich die Kathode durch Kathodenzerstäubung noch einmal gründlich reinigte. Erst wenn sich dabei Strom und Spannung mit der Zeit nicht mehr änderten, wurde mit den Versuchen begonnen.

Im übrigen sind Spuren von Alkali, die auf eine Eisenkathode gelangen, sehr leicht an den helleren Flecken des Glimmlichtes zu erkennen, denn die Stromdichte der Glimmentladung ist ceteris paribus an Alkali viel größer als an Eisen.

Die Kathode enthielt also bei den Versuchen weder eine Wasserhaut, noch fremde adsorbierte Gase, sondern befand sich mit den zu untersuchenden Gasen annähernd im Adsorptionsgleichgewicht.

Untersucht wurden die Gase He, Ne, Ar, H_2, N_2, O_2.

H_2 wurde elektrolytisch entwickelt und ebenfalls mit der Alkalikathode gereinigt, N_2 wurde aus NaN_3 hergestellt. Das elektrolytisch erzeugte O_2 wurde durch Glimmentladung bei Gegenwart von P_2O_5 und durch Goldfolie im Entladungsgefäß von den letzten Spuren von Wasser- und Quecksilberdampf befreit.

Bei den übrigen Gasen sorgte das Alkali für Beseitigung der Quecksilberdämpfe.

IV. Messung des Kathodenfalles.

Die gewöhnlichen Sondenmessungen sind endlich, mit Recht, hinreichend in Verruf gekommen. Die Messungen mit der Langmuirsonde, d. h. die Aufnahme einer statischen Charakteristik für jeden Meßpunkt

kommt nicht in Frage, wenn es sich, wie bei den vorliegenden Versuchen, um Hunderte von Messungen handelt. Es bleibt diejenige Methode, die mir überhaupt die einwandfreieste zur Ermittlung des Kathodenfalles zu sein scheint, nämlich die kontinuierliche Verringerung des Abstandes zwischen den planparallelen Elektroden. Sobald dabei die anodische Glimmhaut vollständig verschwunden ist und falls störende Gefäßwände

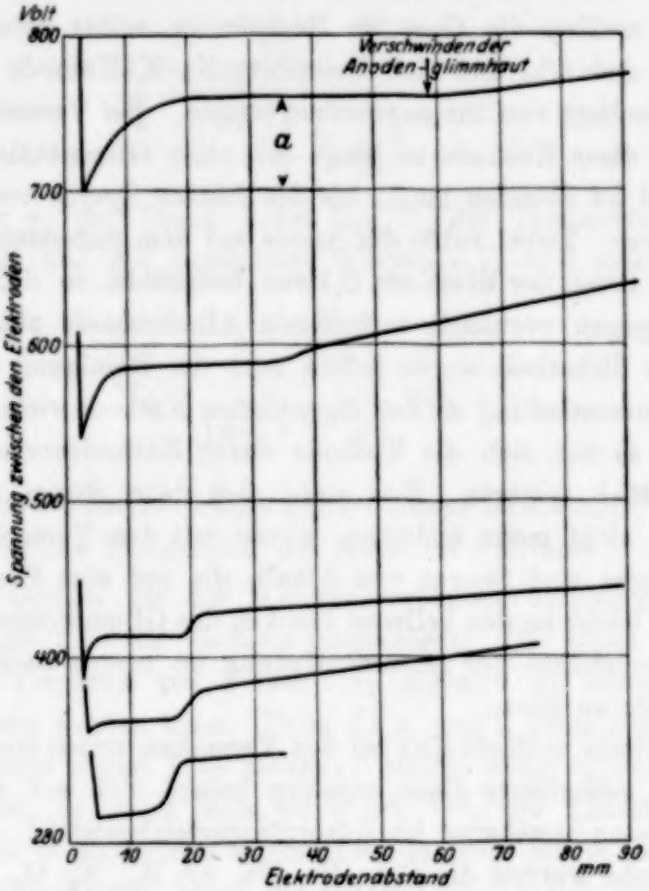


Fig. 4.

der Entladung nicht zu nahe sind, ist die Spannung zwischen den Elektroden gleich dem Kathodenfall.

Diese Spannung ist beim normalen Kathodenfall mit dem Spannungsminimum zwischen den Elektroden identisch, nicht aber beim anomalen Kathodenfall bei höheren Spannungen. Wie sehr hier Vorsicht und Kritik bei der Messung geboten sind, zeigt die Fig. 4, die ich aus einer früheren Arbeit* reproduziere. Die unterste Kurve dieser Figur gibt die Elektrodenspannung als Funktion des Abstandes beim normalen Kathodenfall.

* ZS. f. Phys. **40**, 414, 1926.

Der plötzliche Abfall der Spannung bei etwa 16 mm Elektrodenabstand ist durch das Verschwinden des Anodenfalls verursacht. Bei 10 mm Elektrodenabstand ist nur noch der Kathodenfall vorhanden. Der steile Anstieg bei 5 mm wird durch die Behinderung der Entladung durch zu geringen Elektrodenabstand verursacht.

Für die Verhältnisse beim anomalen Kathodenfall und bei höheren Spannungen ist die oberste Kurve der Fig. 4 typisch. Hier verschwinden die Anodenglimmhaut und der Anodenfall bei 60 mm Abstand. Die Spannung wird vom Abstand unabhängig. Bei *a* ist nur noch der Kathodenfall selbst vorhanden. Bei weiterer Verringerung des Elektrodenabstandes kommt es jedoch zu einer neuen Erscheinung. Die Spannung fällt weiter ab, anfangs langsam, schließlich sehr schroff, bis sie plötzlich in den steilen Anstieg übergeht. In der genannten Arbeit ist gezeigt worden, daß die Ursache dieser Erscheinung darin zu suchen ist, daß die von der Kathode ausgehenden schnellen Primärelektronen bei genügender Nähe der Anode in der auf ihr befindlichen adsorbierten Gas- und Wasserdampfhaut mehr Ionen zu bilden vermögen, als wenn sie im freien Gas ionisieren müßten.

Es ist deshalb im Gebiet des anomalen Kathodenfalls vollständig verfehlt, zur Messung des Kathodenfalls die Anode der Kathode bis zum Erreichen des Spannungsminimums zu nähern und dieses als reinen Kathodenfall anzusehen. Vielmehr darf die Anode der Kathode nur so weit genähert werden, bis die Anodenglimmhaut vollständig verschwunden ist, was sich sehr scharf beobachten läßt. Gleichzeitig wird die Spannung konstant. Diese Spannung ist der reine Kathodenfall.

V. Apparatur und Meßverfahren.

Fig. 5 zeigt eine Skizze des benutzten Apparats. *K* ist die isoliert auf die Grundplatte *G* aufgesetzte unterteilte Eisenkathode, *a* und *b* die Stromzuführungen zu Mittelkathode und Schutzring. Die gegenseitige Berührung beider wurde durch eingeschobene Glimmerstückchen unmöglich gemacht. *A* ist die mit Hilfe des Drehschliffes *D* vertikal verstellbare Anode, die aus einer kreisförmigen Kupferscheibe von 12 cm Durchmesser und 0,1 cm Dicke bestand, *F* ein großes Kühlgefäß aus Zink mit Wasserfüllung. Das Volumen des Rezipienten betrug 11 Liter. Die beiden mit flüssiger K-Na-Legierung gefüllten Porzellantiegel *Q* dienten als Reinigungskathoden. Sie erhielten den Strom von der Grundplatte *G* durch eine kleine Hängekette *H* aus Kupfer. Das Einfüllen der Legierung geschah

dadurch, daß aus dem Na- und K-Vorrat möglichst schnell saubere Würfel herausgeschnitten und sofort in Stanniol eingewickelt wurden. Dadurch wurde ihre Oxydation verhindert und es konnte in aller Ruhe mit ihnen manipuliert werden. Sobald dann später zur Reinigung der Gase die Glimmentladung eingeleitet wurde, schmolz das Stanniol und gab das K und Na frei, die sich zu der bei Zimmertemperatur flüssigen K-Na-Legierung vereinigten. Nachdem durch eine längere Glimmentladung sämtliche in ihr vorhandenen Kohlenwasserstoffe unschädlich gemacht waren, reinigte sie die Gase in kürzester Zeit. Da dabei, wie erwähnt, die Anode *A* fest auf der Kathode *K* auflag, konnte kein Na oder K auf diese gelangen.

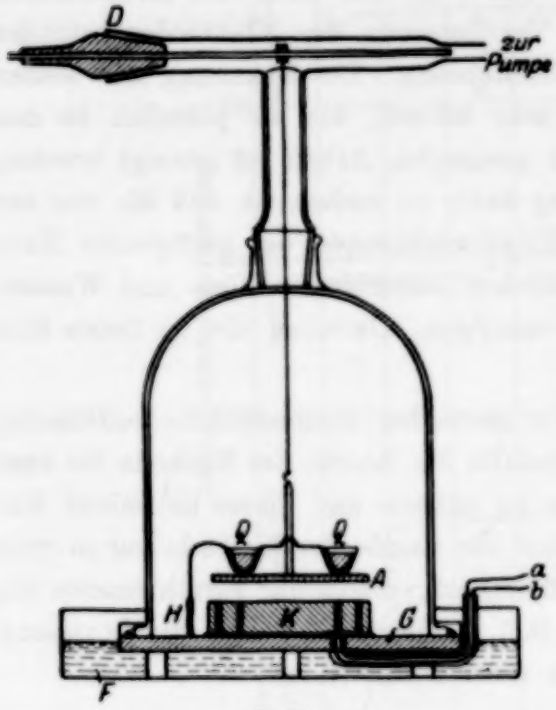


Fig. 5.

Strom und Spannung wurden mit Präzisionsdrehspulinstrumenten von Siemens & Halske gemessen. Als Spannungsquelle diente eine Akkumulatorenbatterie von 1500 Volt, zur Messung der Abstände ein Kathetometer, zur Druckmessung ein sehr genaues Mac Leod.

Die Messungen spielten sich in der Weise ab, daß nach völliger Reinigung des Gases und Wiederabkühlung des Gefäßes nach dem Einschalten die Anode der Kathode genähert wurde, bis die Anodenglimmhaut verschwunden war, und dann im Hin- und Rückgang auf die gewünschten Werte des Kathodenfalls eingestellt und der zugehörige Strom j, die Dunkelraumdicke d, der Elektrodenabstand c abgelesen wurden.

Hin- und Rückgang unterschieden sich in der Regel um einige Prozente. Die Ursache dürfte darin zu suchen sein, daß der Kathodenfall durch die Gasbeladung der Kathode beeinflußt wird. Ist eine Kathode hinreichend lange Zeit bei gegebenem Gasdruck mit konstanter Belastung eingeschaltet, so stellt sich offenbar auf ihrer Oberfläche ein den eingestellten Verhältnissen entsprechendes Gasadsorptionsgleichgewicht her. Wird jetzt die Belastung oder der Gasdruck geändert, so stellt sich allmählich ein neues Gasgleichgewicht ein. Diese Einstellung dauert jedoch

so lange, daß sie nicht für jeden Meßpunkt abgewartet werden kann. Es bleibt nur übrig, aus Hin- und Rückgang das Mittel zu nehmen.

Nach einer solchen Messungsreihe wurde ausgeschaltet, der Gasdruck abgelesen, auf den nächstniederen Druck gepumpt und die nächste Meßreihe aufgenommen.

VI. Die Messungen.

1. Helium. Als Beispiel seien zunächst zwei Meßreihen in der folgenden Tabelle 1 gegeben.

Tabelle 1.

Druck mm Hg	Kathodenfall Volt	Stromdichte Hingang mA/cm²	Stromdichte Rückgang mA/cm²	Mittel mA/cm²	d cm	c cm
1,855	200	$5{,}8 \cdot 10^{-2}$	$6{,}4 \cdot 10^{-2}$	$6{,}1 \cdot 10^{-2}$	0,490	5,5
	300	24,2	27,2	25,7	0,414	5,5
	500	56,4	59,0	57,7	0,417	5,5
	700	77,0	74,6	75,8	0,502	5,5
	900	91,2	88,6	89,9	0,524	5,5
	1100	107,4	106,6	107,0	0,570	5,5
1,258	200	$2{,}4 \cdot 10^{-2}$	$2{,}4 \cdot 10^{-2}$	$2{,}4 \cdot 10^{-2}$	0,828	8,8
	300	10,4	11,4	10,9	0,620	8,8
	500	24,0	25,4	24,7	0,625	8,8
	700	35,4	35,6	35,5	0,653	8,8
	900	45,4	44,4	44,9	0,739	8,8
	1100	55,4	55,0	55,2	0,766	8,8

Um derartige wiederholt mit erneuerten Gasfüllungen aufgenommene Meßreihen, die untereinander gut übereinstimmten, mitteln zu können, wurden die Werte in großem Maßstabe in Millimeterpapier eingetragen, die Kurven der Stromdichte als Funktion des Gasdruckes bei konstantem Kathodenfall gezogen und aus diesen die in der Tabelle 2 zusammengestellten Werte abgelesen.

Für diese Werte wurden dann nach dem angegebenen Verfahren die Übertemperaturen des Gases und daraus die mittleren freien Weglängen l in einer Form berechnet, die sie ohne weiteres mit dem ursprünglich gemessenen Druck vergleichbar macht. So ergaben sich die Werte der Tabelle 2.

Die Tabelle zeigt, daß sich bei Helium und den angewandten Gasdrucken die Übertemperaturen innerhalb erträglicher Grenzen halten. Erst bei den höchsten Kathodenfällen beginnt die Differenz zwischen p und $1/l$ über 10 % zu steigen, um im äußersten Falle 26 % zu erreichen.

Tabelle 2. Helium mit Eisenkathode. Normaler Kathodenfall 153 Volt.

p mm Hg	j mA/cm²	d cm	c cm	t_s °C	u_m °C	t_m °C	$1/l$	$l\cdot\sqrt{j}$	$d\cdot l$
				1. V_a = 160 Volt.					
6,0	16 . 10^{-2}	0,188	0,8	0,1	5,5	5,6	5,86	0,650 . 10^{-1}	11,02
8,0	25,7	0,139	0,8	—	—	7,0	7,77	0,652	10,80
10,0	39,8	0,113	0,7	0,2	8,5	8,7	9,67	0,653	10,90
12,0	54,7	0,095 *	0,7	—	—	10,2	11,52	0,641	—
14,0	72,5	0,082 *	0,7	0,3	12,2	12,5	12,32	0,639	—
						Mittel . . .		0,647	10,9
				2. V_a = 180 Volt.					
6,0	39 . 10^{-2}	0,17 *	0,8	0,4	14,9	15,4	5,64	1,107 . 10^{-1}	—
8,0	66	0,13 *	0,8	—	—	19,2	7,42	1,094	—
10,0	100	0,10 *	0,7	0,6	22,4	23,0	9,13	1,096	—
12,0	139	0,08 *	0,7	—	—	28,6	10,75	1,098	—
14,0	188	0,08 *	0,7	0,8	35,0	35,8	12,22	1,123	—
						Mittel . . .		1,103	—
				3. V_a = 200 Volt.					
1,0	2,0 . 10^{-2}	0,90	8,8	—	—	1,0	0,996	1,422 . 10^{-1}	0,956
2,0	8,0	0,49	6,3	—	—	2,0	1,984	1,423	0,973
4,0	34	0,25	1,7	—	—	2,4	3,96	1,473	0,950
6,0	72	0,16 *	0,8	0,14	3,0	3,1	5,92	1,432	—
8,0	117	0,12 *	0,8	—	—	3,9	7,87	1,374	—
10,0	173	0,096 *	0,7	0,07	4,6	4,7	9,78	1,346	—
12,0	243	0,080 *	0,7	—	—	5,3	11,73	1,328	—
14,0	328	0,070 *	0,7	0,17	5,85	6,0	13,63	1,329	—
						Mittel . . .		1,391	0,960
				4. V_a = 300 Volt.					
1,0	8,0 . 10^{-2}	0,80	8,8	0,8	2,7	3,5	0,984	2,875 . 10^{-1}	0,784
2,0	32	0,40	6,3	1,7	5,4	7,1	1,938	2,920	0,776
3,0	80	0,28	3,0	2,6	8,9	11,5	2,863	3,125	0,784
4,0	146	0,21	1,7	—	—	14,0	3,765	3,213	0,790
5,0	219	0,166	0,8	3,7	12,7	16,4	4,675	3,163	0,775
						Mittel . . .		3,059	0,782
				5. V_a = 400 Volt.					
1,0	16 . 10^{-2}	0,80	8,8	2,4	5,5	7,9	0,967	4,140 . 10^{-1}	0,773
1,5	34	0,53	8,8	2,9	10,1	13,0	1,422	4,100	0,753
2,0	58	0,41	6,3	—	—	17,0	1,863	4,085	0,763
2,5	87	0,33	6,3	4,9	15,9	20,8	2,297	4,063	0,757
3,0	126	0,28	3,0	—	—	23,6	2,727	4,125	0,764
3,5	168	0,23	3,0	5,8	20,6	26,4	3,153	4,115	0,757
						Mittel . . .		4,105	0,761
				6. V_a = 500 Volt.					
0,8	11,5 . 10^{-2}	0,97	8,8	2,5	7,7	10,2	0,767	4,420 . 10^{-1}	0,744
1,2	23,2	0,675	8,8	3,5	10,6	14,1	1,132	4,260	0,764
1,6	41,7	0,506	8,8	4,5	14,4	18,9	1,480	4,360	0,749
2,0	66,4	0,414	6,3	5,5	17,9	23,4	1,818	4,480	0,753
2,5	105,0	0,360	6,3	6,8	23,4	30,2	2,217	4,630	0,761
						Mittel . . .		4,450	0,754

* Interpolierte Werte.

p mm Hg	j mA/cm²	d cm	c cm	t_a °C	u_m °C	t_m °C	$1/l$	$l.\sqrt{j}$	$d.l$
				7. V_a = 700 Volt.					
1,0	$24{,}7 . 10^{-2}$	0,83	8,3	5,8	18,9	24,7	0,904	$5{,}50 . 10^{-1}$	0,750
1,5	50,0	0,58	6,3	7,8	25,1	32,9	1,318	5,36	0,763
2,0	88,5	0,44	6,3	9,3	31,8	41,1	1,710	5,50	0,752
						Mittel . . .		5,453	0,755
				8. V_a = 900 Volt.					
0,8	$21{,}7 . 10^{-2}$	1,075	8,8	8,0	26,6	34,6	0,699	$6{,}66 . 10^{-1}$	0,751
1,0	29,7	0,880	8,8	8,5	29,3	37,8	0,864	6,31	0,760
1,4	53,5	0,627	6,3	10,2	36,1	46,3	1,173	6,23	0,763
1,8	85,0	0,521	6,3	12,1	45,0	57,0	1,457	6,32	0,759
						Mittel . . .		6,38	0,758
				9. V_a = 1100 Volt.					
0,8	$29{,}0 . 10^{-2}$	1,17	8,8	13,0	45,0	58,0	0,646	$8{,}33 . 10^{-1}$	0,756
1,0	38,7	0,965	8,8	17,9	48,8	66,7	0,783	7,94	0,755
1,4	65,6	0,706	6,3	16,5	60,0	76,5	1,064	7,61	0,751
1,8	101,0	0,550	6,3	18	68	86	1,326	7,59	0,735
						Mittel . . .		7,87	0,749

Die Ursache der geringen Übertemperaturen liegt erstens in dem großen Wärmeleitvermögen und zweitens der relativ sehr geringen Glimmstromdichte des Heliums.

Weiter zeigt die Tabelle 2, daß das Ähnlichkeitsgesetz $j = \frac{C}{l^2}$ durchweg so gut erfüllt ist, wie man es bei den trotz aller Vorsichtsmaßregeln immer prekären Gasentladungsmessungen (Gasadsorptionsgleichgewicht!) erwarten kann. Doch beginnen bei den höchsten Kathodenfällen von 1100 Volt die $l.\sqrt{j}$-Werte bereits einen deutlichen Gang, zu zeigen.

Diese Gültigkeit des Ähnlichkeitsgesetzes ermöglicht, die gesamten Beziehungen zwischen V_a, j und l durch eine einzige Kurve

$$V_a = f(j) \quad \text{für} \quad l = 1$$

darzustellen.

Fig. 6 zeigt diese Kurve. Die Hoffnung, hier auf einen einfachen gesetzmäßigen Zusammenhang zu stoßen, hat sich leider nicht erfüllt. Die Hoffnung war allerdings auch nur gering, denn für die Gestalt dieser Kurve ist offenbar die in Fig. 7 nach Messungen von Hughes und Klein* wiedergegebene Ionisierungsausbeutekurve maßgebend. Sie stellt die Zahl der von einem Elektron der durch die Abszisse gegebenen

* A. Ll. Hughes und Elias Klein, Phys. Rev. **23**, 450, 1924.

Geschwindigkeit auf einem Wege von 1 cm im Gase von 1 mm Druck bei 0° C erzeugten Ionenpaare dar. Jenseits von 300 Volt nehmen sämtliche Kurven weiter ab. Infolge des komplizierten Verlaufs dieser Kurven kann kaum eine einfache $V_a = (fj)$-Kurve erwartet werden.

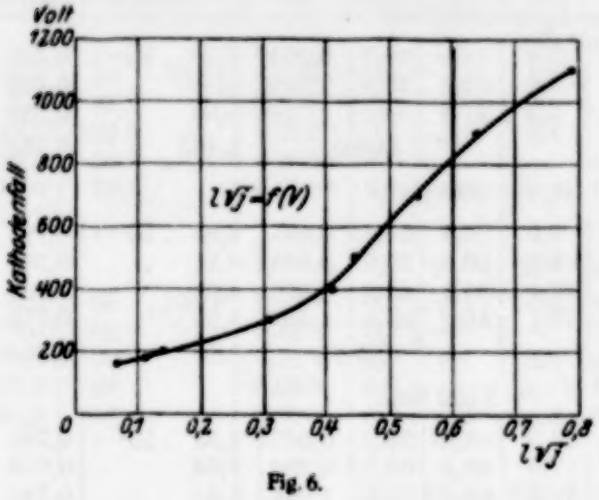


Fig. 6.

In ganz gleicher Weise wie j_a läßt sich auch die (optisch gemessene) Dicke des Fallraums behandeln. Auch hier ist die aus den Ähnlichkeitsgesetzen folgende Beziehung $\frac{d}{l} = \text{Const}$ gut erfüllt. Es läßt sich also auch für den Zusammenhang zwischen V_a, d und l eine einzige Kurve angeben. Sie ist in Fig. 8 wiedergegeben.

Hiernach nimmt d bei konstantem l vom normalen Kathodenfall bis 400 Volt schnell ab und bleibt dann völlig konstant.

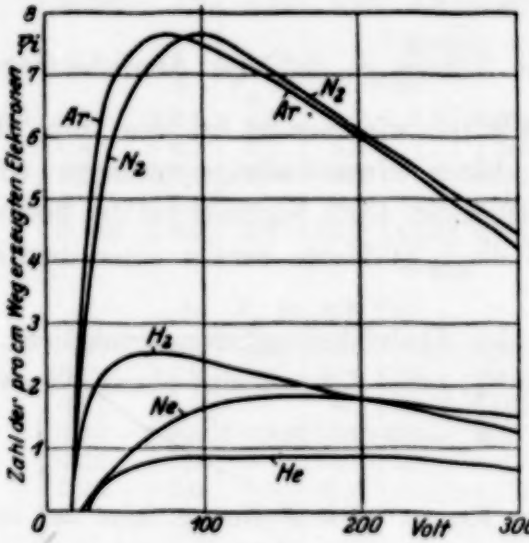


Fig. 7.

Hier zeigt sich, wie unklar die Verhältnisse werden, wenn nicht die freie Weglänge, sondern der Druck als Variable benutzt werden. Tabelle 1, die die bei konstantem Druck aufgenommenen Werte enthält, zeigt, daß in diesem Falle d ein Minimum durchläuft und mit höheren Kathodenfällen wieder beträchtlich ansteigt. Dieser Anstieg ist lediglich durch

die Verringerung der Gasdichte infolge der Erwärmung verursacht und verschwindet, sobald auf die mittlere freie Weglänge umgerechnet wird. Die gute Konstanz von d bei höheren Kathodenfällen spricht dafür, daß die Temperaturberechnung richtig ist.

2. Neon. Die in ganz der gleichen Weise wie bei Helium ermittelten Werte sind für Neon in der folgenden Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Neon mit Eisenkathode.

p mm Hg	j mA/cm²	d cm	c cm	t_s °C	u_m °C	t_m °C	$1/l$	$l\sqrt{j}$	d/l
			1. $V_a =$ 160 Volt.						
1,40	$3{,}0 \cdot 10^{-2}$	0,55	4,7	—	—	—	1,40	$1{,}237 \cdot 10^{-1}$	0,77
2,00	6,9	0,335	0,88	—	—	1,0	1,99	1,318	0,64
3,00	20,5	0,16	0,88	—	—	2,7	2,97	1,524	0,48
4,00	46,0	0,12	0,88	0,6	3,9	4,5	3,93	1,725	0,47
			2. $V_a =$ 200 Volt.						
1,00	$6{,}7 \cdot 10^{-2}$	0,60	4,7	—	—	4,0	0,983	$2{,}633 \cdot 10^{-1}$	0,59
1,50	15,7	0,37	2,0	—	—	5,9	1,465	2,706	0,54
2,00	29,5	0,225	0,88	0,9	5,8	6,7	1,944	2,797	0,44
3,00	75,0	0,13	0,88	—	—	10,0	2,883	3,005	0,37
4,00	155,0	0,10	0,88	2,5	13,4	15,9	3,755	3,32	0,38
			3. $V_a =$ 300 Volt.						
0,4	$4{,}6 \cdot 10^{-2}$	0,98	7,6	—	—	6,5	0,390	$5{,}50 \cdot 10^{-1}$	0,38
0,6	12,7	0,60	5,6	2,0	9,1	11,1	0,574	6,21	0,34
0,8	24	0,42	5,6	—	—	15,1	0,753	6,51	0,32
1,2	61	0,24	4,7	3,8	18,6	22,4	1,102	7,09	0,26
			4. $V_a =$ 500 Volt.						
0,2	$3{,}0 \cdot 10^{-2}$	2,22	7,6	2,3	10,3	12,6	0,1904	$9{,}10 \cdot 10^{-1}$	0,42
0,3	11,8	1,10	7,6	6,2	23,8	30,0	0,2683	12,82	0,30
0,4	33,0	0,640	7,6	—	—	52,6	0,3308	17,27	0,21
0,6	98,5	0,284	7,6	22,3	52,0	74,3	0,465	21,35	0,133
0,8	190	0,220	5,6	52,2	71,8	124,0	0,5364	25,72	0,118
			5. $V_a =$ 700 Volt.						
0,15	$3{,}9 \cdot 10^{-2}$	2,68	17,0	5,0	24,3	29,3	0,1343	$14{,}7 \cdot 10^{-1}$	0,36
0,20	7,8	1,80	17,0	—	—	46,4	0,1687	16,5	0,30
0,25	17,0	1,20	10,0	13,6	62,7	76,3	0,1920	21,4	0,23
0,35	79,3	0,55	7,6	43,0	97,6	140,6	0,2255	39,5	0,12
			6. $V_a =$ 900 Volt.						
0,15	$8{,}0 \cdot 10^{-2}$	2,48	17,0	11,3	59,0	71,0	0,1168	$24{,}2 \cdot 10^{-1}$	0,29
0,20	15,5	1,64	17,0	18,0	78,0	96,0	0,1450	27,7	0,24
0,25	38,5	1,07	17,0	35,2	117,0	152,2	0,1622	38,3	0,17
0,30	75,0	0,68	7,6	50,8	134,0	184,8	0,1727	50,1	0,12
			7. $V_a =$ 1100 Volt.						
0,15	$9{,}5 \cdot 10^{-2}$	2,27	17,0	15,9	73,7	89,6	0,1110	$27{,}8 \cdot 10^{-1}$	0,25
0,20	35,0	1,45	17,0	43,6	157,4	201,0	0,1113	53,1	0,16
0,25	70,0	0,90	17,0	58,9	169,1	228	0,1338	62,5	0,12

Die Tabelle zeigt erstens hinsichtlich der Erwärmung im Fallraum, daß diese bei den höheren Kathodenfällen so groß wird (im äußersten Falle 228° C), daß von einer gleichmäßigen Gasdichte im Fallraum nicht mehr die Rede sein kann.

Zweitens zeigt sich, daß die Ähnlichkeitsgesetze weder bei der Stromdichte, noch bei der Fallraumdicke irgendwie erfüllt sind. Das liegt nicht etwa an einer falschen Temperaturkorrektion. Ohne Korrektion ist der Gang in den Werten $l\sqrt{j}$ und $\frac{d}{l}$ noch größer. Werden andererseits die Übertemperaturen mit einem solchen Faktor multipliziert, daß der Gang verschwindet, so ergeben sich unmögliche Temperaturerhöhungen.

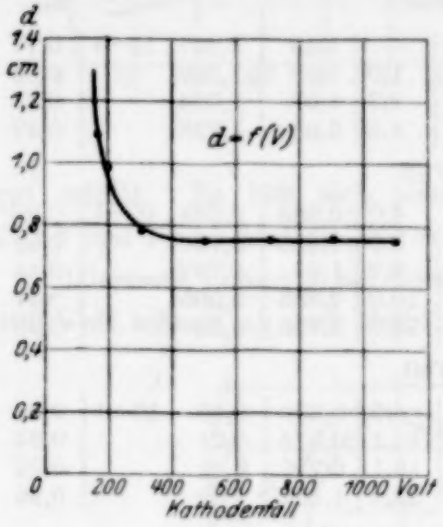


Fig. 8.

Es nimmt also tatsächlich j schneller zu und d schneller ab, als den Ähnlichkeitsgesetzen entspricht, und diese Abweichung ist um so stärker ausgeprägt, je größer der Kathodenfall ist. Das heißt, die Entladung wird mit zunehmender Stromdichte immer mehr erleichtert. Ob die Ursache hierfür in der zunehmenden Bildung von Atomen mit metastabilen Elektronenbahnen oder in lichtelektrischer Einwirkung auf die Kathode oder noch anderen Dingen zu suchen ist, muß dahingestellt bleiben.

Es scheint mir wenig Zweck zu haben, die Werte der Tabelle 3 zu Interpolationsformeln zusammenzufassen.

Vielmehr scheint mir ein anderes Verfahren nötig zu sein. Die Stromdichten und infolgedessen die Gasdrucke müssen so gering gewählt werden, daß erstens keine merkliche Übertemperatur und zweitens keine Begünstigung der Entladung durch sekundäre Prozesse vorhanden ist. Als Kriterium hat die Gültigkeit der Ähnlichkeitsgesetze zu dienen. Da nun aber die Fallraumdicke und der richtige Elektrodenabstand dem Gasdruck annähernd umgekehrt proportional ist, sind für diese Versuche Kathoden nötig, deren Oberfläche von der Größenordnung eines Quadratmeters ist, und Gefäße, deren Inhalt nach Kubikmetern rechnet.

Nur wenn man sich zu solchen Maßnahmen entschließt, wird man die ungestörten primären Entladungserscheinungen erfassen können.

3. Argon. Tabelle 4 enthält die Ergebnisse der Messungen. Sie zeigt, daß beim Argon infolge seines geringen Wärmeleitvermögens die Übertemperaturen schon bei mittleren Kathodenfällen Werte annehmen, bei denen keine einfachen Gesetzmäßigkeiten mehr zu erwarten sind. Es ist deshalb die Tabelle schon mit 700 Volt abgebrochen worden, obwohl bis 1300 Volt beobachtet wurde. Schon bei 700 Volt erreicht die Übertemperatur den Betrag von 250° C.

Ferner zeigt die Tabelle, daß ganz wie bei Neon die Ähnlichkeitsgesetze keineswegs erfüllt sind. Auch hier wächst die Stromdichte mit der Gasdichte schneller, als den Ähnlichkeitsgesetzen entspricht. Es wird

Tabelle 4. Argon mit Eisenkathode.

p mm Hg	j mA/cm²	d cm	c cm	t_g °C	u_m °C	t_m °C	$1/l$	$t\sqrt{j}$	d/l
				1. V_a = 170 Volt.					
1,5	$21 \cdot 10^{-2}$	0,133*	1,5	0,8	3,5	4,3	1,465	$3{,}13 \cdot 10^{-1}$	—
2,0	41	0,10*	1,0	—	—	7,4	1,89	3,39	—
3,0	110	0,067*	0,5	1,9	13,4	15,3	2,79	3,76	—
4,0	216	0,05*	0,4	—	—	22,2	3,59	4,10	—
5,0	336	0,04*	0,4	3,1	24,4	27,5	4,41	4,16	—
				2. V_a = 200 Volt.					
0,5	$6{,}0 \cdot 10^{-2}$	0,53	4,0	—	—	7,0	0,482	$5{,}09 \cdot 10^{-1}$	0,256
1,0	27	0,22	2,0	1,5	12,3	13,8	0,935	5,55	0,206
1,5	68	0,13	1,5	3,0	18,9	21,9	1,353	6,09	0,176
2,0	128	0,085*	1,0	3,9	23,0	26,9	1,77	6,40	—
2,5	200	0,068*	0,7	—	—	33,0	2,15	6,58	—
3,0	297	0,03*	0,5	5,5	33,8	39,3	2,50	6,89	—
				3. V_a = 300 Volt.					
0,2	$3{,}1 \cdot 10^{-2}$	1,19	8,0	1,6	12,7	14,3	0,186	$9{,}47 \cdot 10^{-1}$	0,221
0,4	19,5	0,52	4,0	4,2	31,8	35,0	0,341	12,95	0,177
0,6	52	0,30	4,0	6,9	43	50,0	0,481	14,97	0,144
0,8	98	0,20	2,0	8,0	52,0	60,0	0,616	16,07	0,123
1,0	162	0,16	2,0	1,5	62,4	73,9	0,733	17,4	0,117
				4. V_a = 500 Volt.					
0,1	$2{,}4 \cdot 10^{-2}$	2,0	10,0	3,6	22,4	26,0	0,0887	$17{,}47 \cdot 10^{-1}$	0,177
0,2	14	0,99	8,0	9,3	59,7	69,0	0,149	25,1	0,147
0,3	41	0,59	6,0	15,6	100,4	116,0	0,191	33,5	0,113
0,4	98	0,37	4,0	23	141	164	0,224	44,3	0,083
0,45	146	0,31	4,0	31	160	191	0,236	51,3	0,073
				5. V_a = 700 Volt.					
0,15	$13{,}2 \cdot 10^{-2}$	1,3	8,0	14,2	93,4	108	0,0978	$37{,}2 \cdot 10^{-1}$	0,127
0,20	30,4	0,90	8,0	24,2	139,7	164	0,1122	49,2	0,101
0,25	55,3	0,65	6,0	30	170	200	0,1283	58,0	0,083
0,30	87,0	0,55	6,0	35	212	247	0,1378	67,7	0,076

* Extrapolierte Werte.

also auch hier die Entladung durch sekundäre, mit der Stromdichte schnell zunehmende Prozesse erleichtert.

4. Wasserstoff. Tabelle 5 enthält die Messungen. Die Übertemperaturen sind hier infolge des großen Wärmeleitvermögens des Wasserstoffs wesentlich geringer als bei den vorhergehenden Gasen und stören eine exakte Berechnung noch nicht wesentlich.

Bei dem kleinsten eingestellten Kathodenfall von 270 Volt, dicht über dem normalen, scheint $l\sqrt{j}$ noch konstant zu sein. Bei 300 Volt steigt es bereits ebenso wie bei Ne und Ar mit der Stromdichte an. Hier beim Wasserstoff kommt als Komplikation vielleicht noch hinzu, daß das Verhältnis $\frac{H}{H_2}$ oder $\frac{H^+}{H_2^+}$ von der Stromdichte abhängig ist, woraus allein schon die Ungültigkeit der Ähnlichkeitsgesetze folgen würde.

Tabelle 5. Wasserstoff mit Eisenkathode.

p mm Hg	j mA/cm²	d cm	c cm	t_s °C	u_m °C	t_m °C	$1/l$	$l\sqrt{j}$	d/l
				1. V_a = 270 Volt.					
2,5	$50 \cdot 10^{-3}$	0,37*	1,1	—	—	5,3	2,44	$2,90 \cdot 10^{-1}$	—
3,0	71	0,30*	1,1	1,1	5,1	6,2	2,92	2,89	—
4,0	122	0,24*	0,8	—	—	11,0	3,83	2,88	—
5,0	186	0,20*	0,7	2,2	11,9	14,1	4,72	2,89	—
				2. V_a = 300 Volt.					
0,8	$4,4 \cdot 10^{-3}$	1,20	5,0	—	—	1,0	0,797	$2,63 \cdot 10^{-1}$	0,958
1,0	7,8	0,96	4,5	—	—	1,8	0,992	2,82	0,952
1,5	24,5	0,60	3,0	—	—	5,0	1,468	3,37	0,882
2,0	58	0,41	1,8	1,7	6,7	8,4	1,933	3,94	0,793
3,0	159	0,25	1,3	—	—	14,0	2,836	4,45	0,710
4,0	290	0,215	1,0	4,3	17,7	22,0	3,675	4,64	0,790
				3. V_a = 500 Volt.					
0,4	$10 \cdot 10^{-3}$	1,89	9,0	—	—	12,0	0,381	$8,61 \cdot 10^{-1}$	0,720
0,5	17,0	1,41	8,0	4,3	11,6	15,9	0,469	8,80	0,661
1,0	85,5	0,665	4,5	9,2	27,1	36,3	0,868	10,0	0,575
1,5	208	0,435	3,0	15,0	42,0	67,0	1,173	12,3	0,511
				4. V_a = 700 Volt.					
0,25	$7,6 \cdot 10^{-3}$	2,83	7,5	—	—	16,5	0,2337	$11,8 \cdot 10^{-1}$	0,662
0,40	23	1,70	7,5	7,0	23,2	30,2	0,356	13,5	0,605
0,60	60	1,03	6,0	—	—	50,0	0,497	15,6	0,512
0,80	120	0,75	5,0	21,2	54,6	75,8	0,608	18,0	0,453
				5. V_a = 1000 Volt.					
0,20	$9,6 \cdot 10^{-3}$	3,10	7,5	8,0	19,2	27,2	0,1865	$16,6 \cdot 10^{-1}$	0,578
0,30	28,0	2,25	7,5	15,9	51,1	66,0	0,2357	22,5	0,530
0,40	53,5	1,56	7,5	—	—	81,4	0,2988	24,5	0,466
0,50	85,5	1,25	6,0	30,8	81,5	112,3	0,3403	27,2	0,460

* Extrapolierte Werte.

5. Stickstoff. Werte in Tabelle 6. Danach verhält sich Stickstoff ganz ähnlich wie Argon.

Tabelle 6. Stickstoff mit Eisenkathode.

p mm Hg	j mA/cm²	d cm	c cm	t_s °C	t_m °C	t_m °C	$1/l$	$l\sqrt{j}$	d/l
				1. V_a = 250 Volt.					
0,5	$7{,}0 \cdot 10^{-2}$	0,59	3,0	0,7	5,6	6,3	0,487	$5{,}43 \cdot 10^{-1}$	0,293
1,0	26,2	0,30	2,0	—	—	12,2	0,952	5,37	0,285
1,5	54	0,21	2,0	1,7	21,0	22,7	1,36	5,41	0,286
						Mittel . . .		5,40	0,288
				2. V_a = 300 Volt.					
0,25	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	0,95	4,0	—	—	5,0	0,245	$9{,}18 \cdot 10^{-1}$	0,233
0,50	15,7	0,457	3,0	1,2	14,9	16,1	0,471	8,42	0,215
0,75	36,8	0,273	3,0	—	—	22,9	0,682	8,90	0,186
1,00	66,5	0,200	2,0	3,5	27,5	31,0	0,883	9,23	0,184
						Mittel . . .		8,93	
				3. V_a = 500 Volt.					
0,1	$3{,}0 \cdot 10^{-2}$	1,82	10,0	3,1	17,7	20,8	0,092	$18{,}8 \cdot 10^{-1}$	0,167
0,2	13,0	0,91	6,0	6,5	38,5	45,0	0,168	21,5	0,153
0,4	66,7	0,40	4,0	13,1	81,6	94,7	0,284	28,8	0,113
				4. V_a = 700 Volt.					
0,10	$5{,}4 \cdot 10^{-2}$	2,0	10,0	7,4	45,5	53,0	0,0816	$28{,}5 \cdot 10^{-1}$	0,163
0,15	15,4	1,1	8,0	14,0	72,9	86,9	0,1088	36,1	0,120
0,20	32,0	0,87	6,0	19,1	108	127	0,1287	40,8	0,112
0,25	53,4	0,70	4,0	23	131	154	0,1492	49,0	0,104

6. Sauerstoff. Tabelle 7 enthält die Ergebnisse. Hiernach verhält sich der Sauerstoff ähnlich wie Stickstoff. Dicht oberhalb des normalen Kathodenfalles scheinen die Ähnlichkeitsgesetze wenigstens annähernd zu gelten.

7. Luft. Für trockene Luft lagen die Werte zwischen denen von Stickstoff und Sauerstoff.

VII. Vergleich der einzelnen Gase.

Da bei den meisten Gasen die Ähnlichkeitsgesetze nicht gelten, ist der Vergleich der Kurven Kathodenfall/Stromdichte willkürlich und von der zugrunde gelegten Gasdichte abhängig. Um aber doch einen wenigstens der Größenordnung nach treffenden Vergleich zu ermöglichen, werden die Kurven für $1/l = 0{,}2$ inter- oder extrapoliert. Sie sind in Tabelle 8 und Fig. 9 wiedergegeben. Helium hat bei weitem die kleinste

Tabelle 7. Sauerstoff mit Eisenkathode.

p mm Hg	j mA/cm²	d	c	t_s °C	t_m °C	t_m °C	$1/l$	$l\sqrt{j}$	d/l
				1. V_a = 360 Volt.					
0,25	$3{,}5 \cdot 10^{-2}$	1,04	4,0	—	—	10,0	0,240	$7{,}49 \cdot 10^{-1}$	0,251
0,50	12	0,56	3,0	1,7	14,0	15,7	0,468	7,40	0,262
0,75	26	0,386	1,4	2,3	23,6	25,9	0,675	7,56	0,292
1,0	47,3	0,237	1,4	3,3	26,0	29,3	0,849	8,10	0,201
1,5	100,4	0,150	1,4	4,2	37,1	41,3	1,272	7,89	0,191
						Mittel . . .		7,65	
				2. V_a = 400 Volt.					
0,25	$10{,}0 \cdot 10^{-2}$	0,877	4,0	3,4	22,0	25,4	0,225	$14{,}1 \cdot 10^{-1}$	0,197
0,50	40,5	0,44	2,0	5,9	41,6	47,5	0,414	15,4	0,182
0,75	88,7	0,26	1,4	8,7	53,5	62,2	0,587	16,1	0,153
1,0	155	0,20	1,4	11,1	72,7	83,8	0,730	17,1	0,146
				3. V_a = 500 Volt.					
0,1	$3{,}7 \cdot 10^{-2}$	1,70	7,0	3,6	18,8	22,4	0,091	$21{,}1 \cdot 10^{-1}$	0,155
0,2	22	0,77	4,0	10,4	48,6	59,0	0,158	29,6	0,122
0,3	56	0,48	2,7	17,4	73,7	91	0,214	35,0	0,103
0,4	101	0,33	2,7	19	92	111	0,268	37,6	0,088
0,5	156	0,24	2,0	25	100	125	0,321	39,0	0,077
				4. V_a = 700 Volt.					
0,05	$2{,}4 \cdot 10^{-2}$	3,28	20,0	5,8	35,4	41,2	0,0424	$36{,}6 \cdot 10^{-1}$	0,139
0,10	12,8	1,44	7,0	14,0	69,0	83,0	0,0732	48,9	0,105
0,15	40	0,81	5,0	30,6	111,4	142	0,092	68,7	0,075
0,20	82,5	0,59	4,0	40	150	190	0,108	84,0	0,064
0,25	141	0,43	4,0	48	183	231	0,123	96,4	0,053

Tabelle 8. Kathodenfall, Stromdichte und Fallraumdicke an einer Eisenkathode bei $1/l = 0{,}200$ in den verschiedenen Gasen.

Helium			Neon			Argon		
V Volt	j mA/cm²	d cm	V Volt	j mA/cm²	d cm	V Volt	j mA/cm²	d cm
160	$0{,}65 \cdot 10^{-2}$	1,09	160	$1 \cdot 10^{-2}$	1,0	170	3	—
200	1,39	0,96	200	2,7	0,70	200	4,8	0,30
300	3,06	0,78	300	5,0	0,45	300	9,6	0,21
500	4,45	0,75	500	9,5	0,40	500	37	0,11
700	5,45	0,75	700	22	0,20	700	180	0,03
900	6,38	0,75	900	90	0,08			
1100	7,87	0,75						

Wasserstoff			Stickstoff			Sauerstoff		
V Volt	j mA/cm²	d cm	V Volt	j mA/cm²	d cm	V Volt	j mA/cm²	d cm
270	—	—	250	$5{,}4 \cdot 10^{-2}$	0,29	360	$7{,}7 \cdot 10^{-2}$	0,25
300	—	—	300	8,9	0,24	400	14	0,20
500	$8 \cdot 10^{-2}$	0,80	500	24	0,14	500	34	0,10
700	11,3	0,69	700	68	0,09	700	130	0,03
1000	18	0,55						

Stromdichte, die auch am langsamsten mit der Spannung ansteigt. Es folgen Wasserstoff, Neon, Stickstoff, Sauerstoff, Argon, d. h. es ist im wesentlichen die Reihenfolge der Molekulargewichte innegehalten.

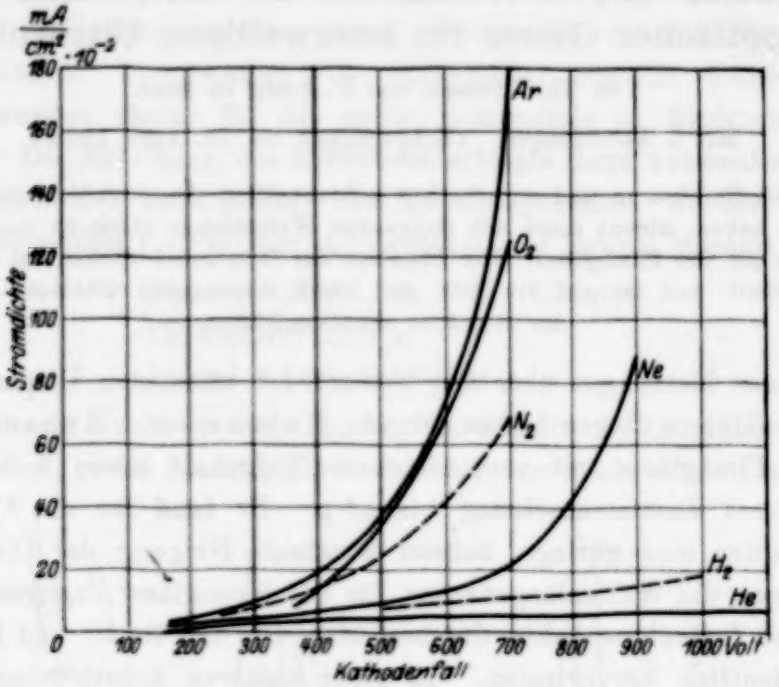


Fig. 9.

Große Verschiedenheiten zeigen sich auch im Verhalten der Fallraumdicke. Während diese bei Helium schon von 300 Volt an konstant ist, nimmt sie bei Neon und Argon mit zunehmendem Kathodenfall sehr stark ab.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Der Einfluß der Borsäure auf die Dispersion einiger optischer Gläser im kurzwelligen Ultrarot.

Von **Th. Dreisch** und **P. Lueg** in Bonn.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. April 1928.)

Während im Sichtbaren und unterhalb 1 μ Boratgläser eine verhältnismäßig kleine Dispersion haben, nimmt diese mit steigender Wellenlänge rasch zu und übertrifft bald sogar die der Flintgläser. Die Zunahme der Dispersion wächst mit steigendem Borsäuregehalt und ist auf die früh und stark einsetzende ultrarote Absorption der Borsäure zurückzuführen.

Genaue Messungen über den Verlauf der ultraroten Dispersion von optischen Gläsern liegen bisher nur von Rubens vor. Rubens* untersuchte 4 Flintgläser mit verschiedenem Bleigehalt sowie 5 Krongläser verschiedener Zusammensetzung bis 2,5 μ. Er fand für die Flintgläser im Ultraroten eine geringe, nahezu konstante Neigung der Dispersionskurve gegen die Wellenlängenachse, für die Krongläser dagegen deutlich erkennbare Inflexionspunkte, die besonders bei den Borat- und Phosphatgläsern deutlich hervortraten. In einer späteren Arbeit** untersuchte er eins der Flintglasprismen bis 4,1 μ nach einer genaueren Methode und fand auch bei diesem einen deutlichen Inflexionspunkt bei 1,5 μ.

Für die Wellenlänge 6,7 μ (Reststrahlen des Kalkspats), wo wegen der starken Absorption eine prismatische Messung unmöglich ist, bestimmte Krebs*** den Brechungsindex von 3 Flint- und 3 Krongläsern aus dem Polarisationswinkel (Brewstersches Gesetz).

Nun ergaben Dispersionsmessungen, die der eine von uns**** an 7 optischen Gläsern bekannter Zusammensetzung ausführte, daß der Borsäuregehalt die ultrarote Dispersion von Gläsern vergrößert. Andererseits geht aus Absorptionsmessungen desselben Verfassers† an diesen und einigen anderen Gläsern hervor, daß Boratgläser sich durch früh einsetzende starke Absorption auszeichnen und die Absorption mit steigendem Borsäuregehalt zunimmt, auch wenn die Vermehrung nur wenige Prozent B_2O_3 beträgt.

---

* H. Rubens, Wied. Ann. **45**, 238, 1892.
** Derselbe, ebenda **53**, 267, 1894.
*** A. Krebs, Ann. d. Phys. (4) **82**, 113, 1927.
**** Th. Dreisch, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **6**, 25, 1925.
† Derselbe, ZS. f. Phys. **42**, 428, 1927.

Um den Einfluß der Borsäure auf die ultrarote Dispersion näher zu untersuchen, wurde von den auf ihre ultrarote Absorption untersuchten Gläsern die Dispersionskurve bis 2,5 μ aufgenommen, wobei die schon früher ausführlich beschriebene Apparatur* (Spiegelspektrometer**, Nernststift, Eisengalvanometer nach Paschen von $2{,}7 \cdot 10^{-10}$ Amp. Empfindlichkeit, Voegesches Thermoelement) benutzt wurde. Die Prismen wurden okular für die gelbe Heliumlinie in Minimumstellung gebracht. Die Erhaltung des Minimums erfolgte dann automatisch. Als Wellenlängen zur Bestimmung der Brechungsindizes wurden folgende Absorptionsbanden von Wasser, Chloroform und Benzol benutzt:

Wasser 0,99; 1,19; 1,47; 1,97 μ,
Chloroform 2,39 μ,
Benzol 2,188; 2,49 μ.

Hierdurch wurde es möglich, den Nernststift als Lichtquelle zu benutzen, dessen große Intensität es erlaubte, den Spalt schmal zu halten

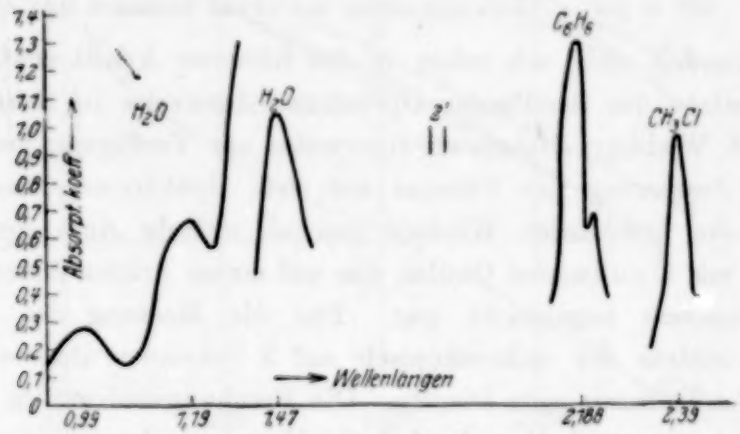


Fig. 1. Einige der untersuchten Banden bei Prisma V 85.
Spaltbreite und Abstand der Meßpunkte = 1'. Der Deutlichkeit halber ist in der Abbildung die doppelte Spaltbreite (= 2') eingezeichnet.

und die Ablenkungswinkel genau zu bestimmen. Die gewählten, sehr scharfen Absorptionsmaxima (Fig. 1) konnten so leicht auf $^1/_2$ Minute festgelegt werden. Eine etwaige Ungenauigkeit in der Wellenlängenbestimmung der Banden (in der dritten oder allenfalls in der zweiten Dezimale) fällt für die vorliegende Arbeit nicht so sehr ins Gewicht. Sie würde die vierte oder fünfte Dezimale des Brechungsindex beeinflussen, also Abweichungen von derselben Größenordnung bewirken, wie

* Th. Dreisch, ZS. f. Phys. **30**, 200, 1924.
** Das Spektrometer hatte Herr Prof. Pflüger liebenswürdigerweise aus seinem Privatbesitz zur Verfügung gestellt.

sie auch zwischen zwei verschiedenen Prismen aus derselben Schmelze aufzutreten pflegen. Überdies liegt ja im vorliegenden Falle das Hauptgewicht auf dem Vergleich der Prismen untereinander, und es wurden für alle Prismen die gleichen Banden benutzt.

Die brechenden Winkel und die Zusammensetzung der Prismen geht aus Tabelle 1 hervor.

Tabelle 1.

Brechender Winkel und Zusammensetzung der untersuchten Prismen.

Nr.	Brechender Winkel	Zusammensetzung
P 2765	59° 57′ 30″	Flint mit etwa 45 % Bleigehalt
P 3382	59° 48′ 0″	Fernrohrflint mit hohem Antimon- und Borsäuregehalt
P 3881	59° 47′ 50″	16 % B_2O_3
P 1484	60° 16′ 50″	Borosilikatkron mit Zink und Tonerde
P 2393	59° 46′ 0″	Etwa 12 % B_2O_3 und 12 % ZnO
V 89	60° 10′ 45″	Cergläser mit Kali und Kalk und 2 % Ce_2O_3
V 85	60° 9′ 40″	V 89 enthält 10 % B_2O_3 und dafür 10 % SiO_2 weniger
V 115	59° 59′ 30″	Kalk-Natronglas mit 7,8 % Ce_2O_3
P 3217	60° 6′ 25″	Kalksilikatkron mit etwas Borsäure und etwas Baryt

Es handelt sich, wie schon in der früheren Arbeit erwähnt wurde, um Schmelzen der Sendlinger Optischen Glaswerke in Zehlendorf, die Herr Prof. Weidert liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt hatte.

Die Justierung der Prismen auf dem Spektrometertisch und die Messung des brechenden Winkels geschah mittels eines Spektrometerfernrohrs mit Gaußschem Okular, das auf einem dritten Arme des Ultrarotspektrometers angebracht war. Für die Messung des brechenden Winkels leistete der mikroskopisch auf 2 Sekunden ablesbare Wahnschaffsche Teilkreis gute Dienste. Die Brechungsindizes im Sichtbaren, die der Orientierung halber ebenfalls bestimmt wurden, wurden mit einem auf 10 Sekunden ablesbaren Spektrometer gemessen.

Der Verlauf der Dispersionskurven ist in Fig. 2 dargestellt, wobei für P 2765 der Wert $n - 0{,}1$ aufgetragen wurde, um die Abmessungen der Abbildung nicht zu groß zu machen. Die ultraroten Brechungsindizes sind außerdem in Tabelle 2 zusammengestellt. In allen Kurven zeigt sich ein mehr oder weniger deutlich ausgeprägter Inflexionspunkt bei etwa $1{,}4\,\mu$. Jenseits desselben verlaufen die Kurven im wesentlichen geradlinig. Bildet man die Differenz $n_{1,47} - n_{2,39}$, so zeigt sich, daß sie bei den borsäurehaltigen Prismen am größten ist. Ordnet man die Prismen nach der Größe dieser Differenz, so erhält man dieselbe Reihenfolge, die man auch erhält, wenn man die Prismen nach der Intensität der Borsäureabsorptionsbanden ordnet. Das borsäurefreie Flintglas P 2765 steht

hier erst an sechster Stelle, während es in allen übrigen Teilen des Spektrums die größte Dispersion von allen von uns untersuchten Prismen hat. Dagegen stehen die stark borsäurehaltigen Prismen P 3881 und

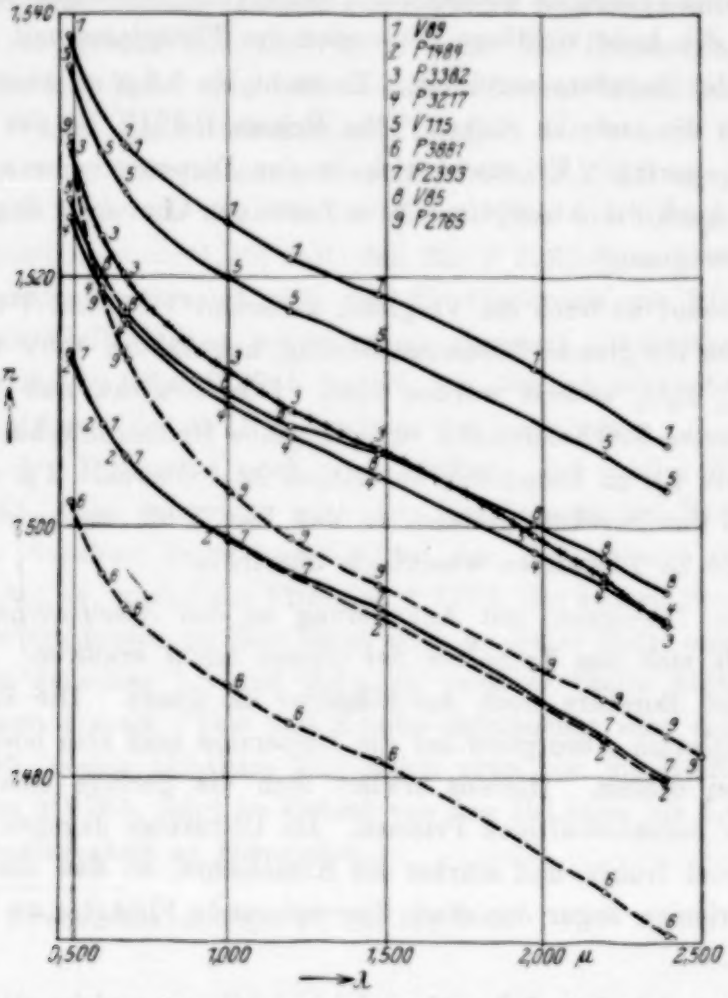


Fig. 2. Dispersionskurven der untersuchten Glassorten.
Für P 2765 ist $n - 0{,}1$ aufgetragen.

Tabelle 2. Ultrarote Brechungsindizes der untersuchten Prismen.

Nr.	0,99 μ	1,19 μ	1,47 μ	1,97 μ	2,188 μ	2,30 μ	2,40 μ
P 2765	1,60296	1,59921	1,59553	1,58905	1,58635	1,58360	1,58203
P 3382	1,51272	1,50954	1,50641	1,49946	1,49606	1,49236	—
P 3881	1,48746	1,48452	1,48157	—	1,47110	1,46772	—
P 1484	1,49918	—	1,49300	—	1,48318	1,47990	—
P 2393	1,49950	1,49659	1,49366	—	1,48348	1,48014	—
V 89	1,52454	1,52155	1,51876	1,51288	—	1,50682	—
V 85	1,51091	1,50819	1,50601	1,50073	1,49773	1,49504	—
V 115	1,52016	1,51731	1,51447	—	1,50598	1,50310	—
P 3217	1,50992	1,50735	1,50420	1,49817	1,49557	1,49278	—

P 1484 an zweiter und dritter Stelle, trotzdem sie der Größe ihres Brechungsindex und ihrer Dispersion im Sichtbaren nach ($n_F - n_D$ und $n_D - n_C$) an achter und neunter Stelle kommen. Am besten behauptet das Prisma P 3382 (Flintglas mit hohem Antimon- und Borsäuregehalt) seinen Platz, das die hohe sichtbare Dispersion des Flintglases mit der hohen ultraroten der Borsäure vereinigt. Es steht bis 1,5 μ an zweiter Stelle, um dann an die erste zu rücken. Bei Prisma P 3217 ist der Borsäuregehalt sehr gering. Er macht sich in der Dispersionskurve nicht bemerkbar. Auch die Absorptionskurve hatte den Charakter der borsäurefreien Gläser gezeigt.

Interessant ist auch ein Vergleich zwischen V 85 und V 89. Beide Gläser haben die gleiche Zusammensetzung, nur daß bei V 89 10 % SiO_2 durch 10 % B_2O_3 ersetzt worden sind. Dies bewirkt, daß V 89 zwar einen größeren Brechungsindex für die gelbe Heliumlinie hat als V 85, ihm aber bis 1 μ an Dispersion unterlegen ist. Oberhalb 1 μ macht sich der Einfluß der Borsäure geltend, so daß hier V 89 das nicht borsäurehaltige V 85 an Dispersion wesentlich übertrifft.

Da die Dispersion mit Annäherung an das Absorptionsgebiet zunimmt, läßt sich das Verhalten der Gläser leicht erklären. Im Ultravioletten ist Borsäure noch durchlässiger als Quarz. Die Einwirkung der ultravioletten Absorption auf die Dispersion muß also noch geringer sein als bei diesem. Hieraus erklärt sich die geringe sichtbare Dispersion der borsäurehaltigen Prismen. Im Ultraroten dagegen absorbiert Borsäure viel früher und stärker als Kieselsäure, so daß die borsäurehaltigen Prismen sogar das stark dispergierende Flintglas an Dispersion übertreffen.

Es zeigt sich also, daß, während im sichtbaren und im ultravioletten Teile des Spektrums die ultravioletten Elektronenfrequenzen von ausschlaggebender Bedeutung sind, für die Dispersion im Ultraroten die ultraroten intramolekularen Eigenfrequenzen maßgebend sind. Ihr Einfluß macht sich sogar am roten Ende des Sichtbaren Spektrums noch etwas fühlbar.

Bemerkenswert ist auch, daß der Einfluß der Borsäure so stark und deutlich zutage tritt, daß er einen etwaigen Einfluß der übrigen Bestandteile anionischer oder kationischer Natur in den Prismen überdeckt, trotzdem der Borsäuregehalt der Prismen ziemlich gering ist. Der stärkste untersuchte Borsäuregehalt beträgt 16 % und übt trotzdem einen stärkeren Einfluß aus als der größere Kieselsäuregehalt.

Was den Verlauf der Dispersionskurve über den hier untersuchten Wellenlängenbereich hinaus anbetrifft, so gibt dafür die Arbeit von Krebs einige Anhaltspunkte. Krebs* untersuchte bei 6,69 μ (Reststrahlen des Kalkspats) eine Anzahl Gläser, die Rubens im Reststrahlengebiet auf Reflexion untersucht und für die er auch die Zusammensetzung angegeben hatte. Unter den untersuchten Gläsern befand sich auch das Flintglas O 118, ein mittelschweres Flintglas, das, seinem Verhalten im Sichtbaren nach, dem von uns untersuchten Glas P 2765 entspricht. Vergleicht man den von Krebs für dieses Glas bei 6,69 μ gefundenen Brechungsindex ($n = 1{,}35$) mit den für P 2765 von uns gemessenen Brechungsindizes, so zeigt sich, daß die Dispersion des Flintglases mit wachsenden Wellenlängen wieder stark zunimmt. Anzeichen für diese Zunahme sind auch bei P 2765 jenseits 2 μ deutlich erkennbar. Bei dem borsäurehaltigen Glas O 7185 ist trotz des niedrigen n_D ($= 1{,}464$) die Zunahme der Dispersion noch weit stärker. Bei 6,69 μ findet Krebs $n = 1{,}15$. Dies entspricht auch den Ergebnissen der Verfasser, nach denen die Zunahme der Dispersion bei den Boratgläsern ebenfalls viel ausgeprägter ist, so daß das Flintglas P 2765, das seinem Brechungsindex und seiner Dispersion im Sichtbaren nach an erster Stelle stand, in seiner Dispersion zwischen 1,5 und 2,4 μ an sechster Stelle hinter den fünf Boratgläsern kommt. Das von Krebs untersuchte sehr schwere Flintglas O 255, dessen sichtbare Dispersion etwa um die Hälfte größer ist als die von P 2765, zeigt im Gebiet von den *D*-Linien bis 6,6 μ nur eine kleine Überlegenheit an Dispersion.

* A. Krebs, Ann. d. Phys. (4) **82**, 113, 1927

Über die Verteilungsfunktion in Kugelsternhaufen.

Von **Udo Wegner** in Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 26. April 1928.)

Die Sternverteilung im kugelförmigen Sternhaufen wird unter Annahme einer Verteilung vom Charlierschen A-Typ streng als die Charliersche „normale Verteilung" abgeleitet.

Charlier hat die statistischen Reihen von heterograden und homograden Elementen in zwei Normaltypen geteilt, nämlich die vom A-Typ und die vom B-Typ. Die vom A-Typus sind durch die Glockenform, dem Typ der Gaußschen Fehlerkurve, charakterisiert. Sie geben unter anderem das Gesetz an, das der Verteilung der Sterne im kugelförmigen Sternhaufen überwiegend entspricht. In der folgenden Arbeit wollen wir streng analytisch den Begriff der Verteilungsfunktion fassen, soweit sie sich auf die Verteilung der Sterne im kugelförmigen Sternhaufen bezieht.

In einen kugelförmigen Sternhaufen, der in einer Kugel vom Radius R eingebettet sei, legen wir ein kartesisches Koordinatensystem mit dem Origo im Mittelpunkt des Haufens und der z-Achse in die Richtung der Gesichtslinie. Die Verteilungsfunktion im Raume sei

$$f\left(\sqrt{x^2+y^2+z^2}\right) = f(r),$$

in der x,y-Ebene ist sie dann

$$f\left(\sqrt{x^2+y^2}\right) = f(\varrho).$$

Dann werden $f(r)$ und $f(\varrho)$ vom Charlierschen A-Typus vorausgesetzt. Legen wir nun zur x,y-Ebene eine parallele Ebene im Abstand t und projizieren die Sterne zwischen $z = t$ und $z = 0$ auf die x,y-Ebene, so wird die Dichte der so erhaltenen Projektion offenbar wieder vom A-Typus sein, gemäß der Anordnung der Elemente des Sternhaufens. Diese Dichte wird dann durch die Formel

$$F(x,y) = \int_0^t f\left(\sqrt{x^2+y^2+z^2}\right) dz$$

dargestellt. Charlier setzt nun stets voraus, daß die Verteilungs- bzw. Häufigkeitsfunktionen nach Hermiteschen Polynomen entwickelbar seien. Wir wollen die Frage etwas allgemeiner fassen und durch streng analytische Methoden die Verteilungsfunktionen aufstellen. Es wird sich als

Endresultat und damit als einzig mögliche Verteilung die unter den zugrunde liegenden Voraussetzungen „normale Verteilung“ ce^{-ar^2} ergeben.

§ 1. Mathematische Vorbemerkungen. Den folgenden Überlegungen sind einige mathematische Bemerkungen vorauszuschicken. $f\left(\sqrt{x^2+y^2}\right)$ sei eine festgehaltene stetige Funktion von x und y in $0 \leqq x \leqq R$ und $0 \leqq y \leqq R$. N sei eine feste positive ganze Zahl. Man bilde ein System von N normierten, in $0 \leqq x \leqq R$ stetigen, sonst aber ganz willkürlichen Funktionen φ. $a_1, \ldots a_N$ seien willkürliche Konstanten.

$$J_1 = \int_0^R \int_0^R \left[f\left(\sqrt{x^2+y^2}\right) - \sum a_\nu \varphi_\nu(x)\,\varphi_\nu(y)\right]^2 dx\,dy$$

soll unter diesen Voraussetzungen zum Minimum gemacht werden. Das System der Funktionen $\varphi_1, \ldots \varphi_N$ heißt ein die Funktion $f\left(\sqrt{x^2+y^2}\right)$ am besten approximierendes Funktionensystem, wenn es mit passenden Konstanten a_ν das Integral J_1 zum Minimum macht. Es gilt dann der Satz:

Wenn J_1 ein Minimum werden soll, müssen die $\varphi_\nu(x)$ orthogonale und normierte Eigenfunktionen sein und die a_ν die zugehörigen reziproken Eigenwerte.

Beweis s. Hilbert-Courant, Die mathematischen Methoden der Physik I, S. 139, Nr. 12..

Es bestehen somit die folgenden Gleichungen für die von Null verschiedenen a_ν:

$$\varphi_\nu(y) = \frac{1}{a_\nu} \int_0^R f\left(\sqrt{x^2+y^2}\right) \varphi_\nu(x)\,dx. \qquad \text{(I)}$$

Nunmehr wollen wir der Charlierschen Idee die folgende Fassung geben:

Für die Dichte $f\left(\sqrt{x^2+y^2}\right)$ (die Dichte in der senkrechten, zur Gesichtslinie durch den Mittelpunkt des Sternhaufens gelegten Ebene) und die Dichte $\int_0^t f\left(\sqrt{x^2+y^2+z^2}\right) dz$ (die Dichtefunktion der zwischen $z=0$ und $z=t$ zur Gesichtslinie senkrecht liegenden Schicht des Haufens) soll bei beliebigem t $(0 \leqq t \leqq R)$ ein und dasselbe best approximierende Funktionensystem existieren. Diese Forderung besitzt eine gewisse Anschaulichkeit.

§ 2. Definition des A-Typus und Kriterium für die zu ermittelnde Verteilungsfunktion für Sternhaufen. Eine stetige differentiierbare Funktion $f\left(\sqrt{x^2+y^2+z^2}\right)$, die positiv ist und mit

wachsendem $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ von einer gewissen Stelle an abnimmt, heißt vom speziellen A-Typus, wenn

$$f\left(\sqrt{x^2 + y^2}\right)$$

und

$$\int_0^t f\left(\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\right) dz. \quad 0 \leqq t \leqq R,$$

durch ein und dasselbe stetig differentiierbare, reelle, normierte System von Funktionen $\varphi_1(x)$, $\varphi_2(x)$, ... im Intervall $(0, R)$ durch das bilineare Aggregat

$$\sum_{\nu=1}^{N} a_\nu \varphi_\nu(x) \varphi_\nu(y) \quad \text{bzw.} \quad \sum_{\nu=1}^{N} b_\nu(t) \varphi_\nu(x) \varphi_\nu(y)$$

am besten im Sinne der Methode der kleinsten Quadrate approximiert wird, und zwar für jedes $N = 1, 2, \ldots$; $b_\nu(t)$ ist eine stetig differentiierbare Funktion.

Wir suchen demnach erstens die Funktion $f(r)$ bzw. $f(\varrho)$ und zweitens das normierte Funktionensystem $\varphi_1(x)$, $\varphi_2(x)$, ... derart, daß

$$J_1 = \int_0^R\int_0^R \left[f\left(\sqrt{x^2 + y^2}\right) - \sum_{\nu=1}^{N} a_\nu \varphi_\nu(x) \varphi_\nu(y)\right]^2 dx\, dy \qquad \text{(II)}$$

ein Minimum wird, und

$$J_2 = \int_0^R\int_0^R \left[\int_0^t f\left(\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\right) - \sum_{\nu=1}^{N} b_\nu(t) \varphi_\nu(x) \varphi_\nu(y)\right]^2 dx\, dy \qquad \text{(III)}$$

ein Minimum wird.

Setzen wir zur Abkürzung

$$F(x, y, t) = \int_0^t f\left(\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\right) dz,$$

so ist $F(x, y, t)$ in x und y symmetrisch und positiv.

Wegen der Symmetrie von $F(x, y, t)$ in x und y ergibt sich weiter gemäß des ersten Satzes aus $\delta J_2 = 0$ die Relation

$$\varphi_\nu(y) = \frac{1}{b_\nu(t)} \int_0^R F(x, y, t) \varphi_\nu(x)\, dx$$

oder

$$\varphi_\nu(y) = \frac{1}{b_\nu(t)} \int_0^R \int_0^t f\left(\sqrt{x^2+y^2+z^2}\right) dz \,.\, \varphi_\nu(x)\, dx. \qquad \text{(IV)}$$

Wir besitzen also zur Bestimmung von $f(r)$ und $\varphi_\nu(y)$ zwei Integralgleichungen, (I) und (IV), welche das Kriterium für die gesuchte Verteilungsfunktion liefern.

§ 3. Ableitung der Integralgleichung zur Bestimmung der $\varphi_\nu(x)$. Setzen wir in (I) (III) $\sqrt{y^2+z^2}$ an Stelle von y und integrieren von 0 bis $t \leqq R$, so ergibt sich

$$\int_0^t \varphi_\nu\left(\sqrt{y^2+z^2}\right) dz = \frac{1}{a_\nu} \int_0^t \int_0^R f\left(\sqrt{x^2+y^2+z^2}\right) \varphi_\nu(x)\, dx\, dz$$

und wegen der Stetigkeit

$$= \frac{1}{a_\nu} \int_0^R \int_0^t f\left(\sqrt{x^2+y^2+z^2}\right) dz\, \varphi_\nu(x)\, dx.$$

Demnach wird

$$\frac{a_\nu}{b_\nu(t)} \int_0^t \varphi_\nu\left(\sqrt{y^2+z^2}\right) dz = \frac{1}{b_\nu(t)} \int_0^R \int_0^t f\left(\sqrt{x^2+y^2+z^2}\right) dz \,.\, \varphi_\nu(x)\, dx.$$

Beachten wir (IV), so folgt:

$$\varphi_\nu(y) = \frac{a_\nu}{b_\nu(t)} \int_0^t \varphi_\nu\left(\sqrt{y^2+z^2}\right) dz.$$

Es sei $\frac{a_\nu}{b_\nu(t)} = c_\nu(t)$ gesetzt. Dann wird

$$\varphi_\nu(y) = c_\nu(t) \int_0^t \varphi_\nu\left(\sqrt{y^2+z^2}\right) dz. \qquad \text{(V)}$$

Setzen wir $y^2+z^2 = v$, so wird

$$2z\,dz = dv$$

und

$$\varphi_\nu(y) = \frac{c_\nu}{2} \int_{y^2}^{y^2+t} \frac{\varphi_\nu(v)\, dv}{\sqrt{v-y^2}}. \qquad \text{(VI)}$$

Wir erhalten also für die $\varphi_\nu(y)$ eine Integralgleichung mit zwei veränderlichen Grenzen, ähnlich wie sie P. Hertz, A. Sommerfeld und G. Herglotz bei den Untersuchungen in der Elektronenbewegung erhalten haben.

§ 4. Lösung der Integralgleichung (V) bzw. (VI). Differentieren wir, was nach Voraussetzung möglich ist, die Gleichung (V) nach t, so ergibt sich

$$0 = c_\nu'(t) \cdot \int_0^t \varphi_\nu\left(\sqrt{y^2 + z^2}\right) dz + c_\nu(t)\, \varphi_\nu\left(\sqrt{y^2 + t^2}\right),$$

oder da

$$\int_0^t \varphi_\nu\left(\sqrt{y^2 + z^2}\right) dz = \frac{\varphi_\nu(y)}{c_\nu(t)},$$

so ist nach (V)

$$0 = \frac{c_\nu'(t)}{c_\nu(t)} \varphi_\nu(y) + c_\nu(t) \cdot \varphi_\nu\left(\sqrt{y^2 + t^2}\right)$$

oder

$$\varphi_\nu\left(\sqrt{y^2 + t^2}\right) = g_\nu(t)\, \varphi_\nu(y).$$

Durch Differentiation nach t erhält man

$$\varphi_\nu'\left(\sqrt{y^2 + t^2}\right) \cdot \frac{t}{\sqrt{y^2 + t^2}} = g_\nu'(t) \cdot \varphi_\nu(y)$$

oder

$$\varphi_\nu'\left(\sqrt{y^2 + t^2}\right) = h_\nu(t)\, \varphi_\nu(y) \cdot \sqrt{y^2 + t^2}.$$

Da $\varphi_\nu(y)$ als nicht konstant vorausgesetzt werden muß, wegen der Monotonität von $f(r)$, wird für $t \to 0$ $h(0) \neq 0$ vorausgesetzt werden dürfen. Also:

$$\varphi_\nu'(y) = 2 k_\nu \cdot y \cdot \varphi_\nu(y)$$

oder

$$\varphi_\nu(y) = p_\nu e^{k_\nu y^2}.$$

p_ν, k_ν sind reelle Konstanten.

Da nun die $\varphi_\nu(y)$ zueinander orthogonal sein müssen nach dem 1. Satz, d. h.

$$\int_0^R e^{k_\nu y^2} \cdot e^{k_\mu y^2} dy = 0, \quad \nu \neq \mu,$$

ist, so ist wegen der Realität der k_ν nur die Existenz einer Orthogonalfunktion φ möglich (d. h. $N = 1$), und das lineare Aggregat, das unsere Verteilungsfunktion

$$f\left(\sqrt{x^2 + y^2}\right) \quad \text{bzw.} \quad \int_0^t f\left(\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\right) dz$$

im Intervall $(0, R)$ im Sinne der Methode der kleinsten Quadrate am besten approximiert, lautet

$$f\left(\sqrt{x^2 + y^2}\right) \sim a_1 e^{k_1 (x^2 + y^2)}$$

bzw.

$$\int_0^t f\left(\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\right) \sim b_1(t)\, e^{k_1 (x^2 + y^2)}.$$

Dabei muß wegen der Abnahme von $f(r)$ k_1 als negative reelle Zahl vorausgesetzt werden, d. h. $k_1 = -\alpha^2$, so daß

$$f\left(\sqrt{x^2+y^2}\right) \sim a\, e^{-\alpha^2(x^2+y^2)},$$

$$\int_0^t f\left(\sqrt{x^2+y^2+z^2}\right) dz \sim b(t)\, e^{-\alpha^2(x^2+y^2)}$$

wird.

Ich bemerke hier gleich, daß es in der Tat gelingt, auf direktem Wege, d. h. ohne Differentiation, die Integralgleichung (VI) zu lösen, allerdings erfordert dies tiefere analytische Hilfsmittel (Fourierintegrale), auf die ich in einer mathematischen Arbeit eingehen werde.

Weiter ist sofort zu sehen, wenn man sich nicht auf die Schichtdichte, sondern auf die Verteilung in einer zur Äquatorebene parallelen Ebene im festen Abstande d beschränkt und genau dieselben Voraussetzungen macht wie für die Schichtdichte, daß man ebenfalls leicht zur normalen Verteilung gelangt. Es lauten nämlich dann die notwendigen Bedingungen für das Minimum:

$$\varphi_\nu(x) = \frac{1}{a_\nu}\int_0^R f\left(\sqrt{x^2+y^2}\right)\varphi_\nu(y)\,dy \tag{I}$$

und

$$\varphi_\nu(x) = \frac{1}{b_\nu(d)}\cdot\int_0^R f\left(\sqrt{x^2+y^2+d^2}\right)\varphi_\nu(y)\,dy. \tag{IV a}$$

Setzt man in (I) statt x $\sqrt{x^2+d^2}$, so ergibt sich:

$$\varphi_\nu\left(\sqrt{x^2+d^2}\right) = \frac{1}{a_\nu}\int_0^R f\left(\sqrt{x^2+y^2+d^2}\right)\varphi_\nu(y)\,dy$$

und aus (IV a)

$$a_\nu\,\varphi_\nu\left(\sqrt{x^2+d^2}\right) = b_\nu(d)\,\varphi_\nu(x)$$

oder

$$\varphi_\nu\left(\sqrt{x^2+d^2}\right) = \bar{f}(d)\cdot\varphi_\nu(x),$$

für $x = 0$ folgt

$$\varphi_\nu(d) = \varphi_\nu(0)\,\bar{f}(d),$$

d. h.

$$\varphi_\nu\left(\sqrt{x^2+d^2}\right) = c\,\varphi_\nu(d)\,\varphi_\nu(x);$$

diese Funktionalgleichung besitzt aber nur die reelle stetige Lösung

$$\varphi_\nu(x) = p_\nu\cdot e^{K_\nu x^2},$$

was zu beweisen war.

§ 5. Bestimmung der Funktion $f(r)$. Satz von Mercer: Wenn $K(x, y)$ ein definiter, stetiger, symmetrischer Kern einer linearen Integralgleichung mit endlichen Grenzen ist, so gilt die Entwicklung

$$K(x, y) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\varphi_\nu(x) \cdot \varphi_\nu(y)}{\lambda_\nu}, \qquad \text{(VII)}$$

wobei $\varphi_\nu(x)$ die Eigenfunktionen im Intervall $(0, R)$ sind und λ_ν die zugehörigen positiven Eigenwerte, und zwar ist (VII) eine absolut und im Quadrat

$$x: 0 \leqq x \leqq R,$$
$$y: 0 \leqq y \leqq R$$

gleichmäßig konvergente Reihe.

Von diesem Satz werden wir zur Auflösung der Integralgleichung (III) Gebrauch machen.

Nach § 4 ist

$$e^{K y^2} = \frac{1}{a_\nu} \int_0^R f\left(\sqrt{x^2 + y^2}\right) e^{K x^2} \, dx.$$

$\frac{1}{a_\nu} = \lambda > 0$ gesetzt, gibt uns die Tatsache, daß λ ein Eigenwert ist. $\frac{e^{K y^2}}{\alpha}$, wobei $\alpha = \sqrt{\int_0^a e^{2 K x^2} \, dx}$ ist, können wir als eine zu λ gehörige Eigenfunktion ansehen. Wir dürfen weiter voraussetzen, daß $f\left(\sqrt{x^2 + y^2}\right)$ im obigen Quadrat positiv definit ist, was physikalisch nur auf die Forderung einer im Mittel positiven kinetischen Energie des Systems hinausläuft. Dann können wir folgenden an und für sich interessanten Satz beweisen.

Satz: Der Kern der Integralgleichung

$$\varphi(x) = \lambda \int_0^a f\left(\sqrt{x^2 + y^2}\right) \varphi(y) \, dy$$

sei positiv definit (dies setzt nicht voraus, daß $f\left(\sqrt{x^2 + y^2}\right)$ überall positiv ist, also allgemeiner als im obigen Falle) und habe die eine Eigenfunktion $e^{K x^2}$, dann hat die obige Integralgleichung keine weitere Eigenfunktion, und der Kern hat die Gestalt $f\left(\sqrt{x^2 + y^2}\right) = c \, e^{K (x^2 + y^2)}$.

Beweis: Nach dem Mercerschen Satz wäre also:

$$f\left(\sqrt{x^2 + y^2}\right) = \frac{e^{K \cdot x^2} e^{K \cdot y^2}}{\lambda \cdot \int_0^R e^{2 K x^2} \, dx} + \sum_{\nu=2}^{\infty} \frac{\varphi_\nu(x) \cdot \varphi_\nu(y)}{\lambda_\nu}.$$

Wir setzen nun $\varphi_\nu(x) = \psi_\nu(x^2)$.

Also ist

$$f\left(\sqrt{x^2+y^2}\right) - \frac{e^{K(x^2+y^2)}}{\lambda \cdot \int_0^R e^{2Kx^2}\,dx} = \sum_{\nu=2}^{\infty} \frac{\psi_\nu(x^2)\,\psi_\nu(y^2)}{\lambda_\nu}.$$

Setzen wir

$$y^2 + x^2 = r^2,$$

d. h.

$$x = r\cos\varphi,$$
$$y = r\sin\varphi,$$
$$\varphi = \pi/4,$$

so folgt

$$f(r) - \frac{e^{Kr^2}}{\lambda \int_0^R e^{2Kx^2}\,dx} = \sum_{\nu=2}^{\infty} \frac{\psi_\nu^2\left(\frac{r^2}{2}\right)}{\lambda_\nu},$$

und da $\psi_\nu^2\left(\frac{r^2}{2}\right) > 0$ und $\lambda_\nu > 0$ ist, so müßte, falls außer $\frac{e^{Kx^2}}{\alpha}$ noch andere Eigenfunktionen existieren,

$$f(r) - \frac{e^{Kr^2}}{\lambda \int_0^R e^{2Kx^2}\,dx} > 0$$

sein, oder $r = +\sqrt{x^2+y^2}$ gesetzt:

$$f\left(\sqrt{x^2+y^2}\right) > \frac{e^{K(x^2+y^2)}}{\lambda \int_0^R e^{2Kx^2}\,dx},$$

also auch:

$$f\left(\sqrt{x^2+y^2}\right) e^{Ky^2} > \frac{e^{Kx^2} e^{2Ky^2}}{\lambda \int_0^R e^{2Kx^2}\,dx}.$$

Somit wird

$$\int_0^R f\left(\sqrt{x^2+y^2}\right) e^{Ky^2}\,dy > \frac{e^{Kx^2}\int_0^R e^{2Ky^2}\,dy}{\lambda \int_0^R e^{2Kx^2}\,dx},$$

d. h.

$$\lambda \int_0^R f\left(\sqrt{x^2+y^2}\right) e^{Ky^2}\,dy > e^{Kx^2}.$$

Andererseits sollte aber sein:

$$e^{Kx^2} = \lambda \int_0^R f(\sqrt{x^2+y^2})\, e^{Ky^2}\, dy.$$

Also ist die Existenz weiterer Eigenfunktionen als $\frac{e^{Kx^2}}{\alpha}$ unmöglich. Nach Mercer ist demnach

$$f(\sqrt{x^2+y^2}) = C \cdot e^{K(x^2+y^2)},$$

und da $f(r) \to 0$ für $r \to \infty$ sein sollte, so ist

$$f(\sqrt{x^2+y^2}) = C e^{-\lambda^2(x^2+y^2)},$$

was zu beweisen war.

Berlin-Dahlem, Astronom. Recheninstitut, 21. April 1928.

Über die Bewegung der Elektronen in einer Elektronenröhre bei der Erzeugung von kurzwelligen Schwingungen nach Barkhausen und Kurz.

Von **N. Kapzov** in Moskau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. April 1928.)

Es wird die Einwirkung des veränderlichen Feldes, welches infolge der Spannungsschwingungen von Gitter und Anode in einer Röhre entsteht, auf die Bewegung der Elektronen untersucht. Die Rechnungen werden auf Grund eines Vergleichens der Elektronenbewegung im veränderlichen Felde mit der Bewegung von Elektronen in verschiedenen, besonders ausgesuchten konstanten Feldern ausgeführt; in einem speziellen Falle wird eine numerische Integration der Bewegungsgleichungen unternommen. Beide Methoden ergeben, daß es infolge des veränderlichen Röhrenfeldes nicht nur solche Elektronen gibt, welche die Anode mit endlicher Geschwindigkeit erreichen, den Anodenstrom bilden und auf diese Weise aus der Gesamtzahl der sich in der Röhre bewegenden Elektronen ausscheiden, sondern auch solche, die auf dem Rückwege den Glühfaden mit endlicher Geschwindigkeit erreichen und hier ihre Bahn beendigen. Andererseits läßt sich zeigen, daß es auch immer Elektronen gibt, die mehrmals um das Gitter herumpendeln. Die Austrittszeiten dieser Elektronen aus dem Glühfaden liegen in einem Zeitintervall, welches die Zeit $t = 0$, Anfang einer Schwingungsperiode der Gitterspannung, einschließt. Dieses Auslesen von Elektronen durch Anode und Glühfaden — bei $\mathfrak{E}_a = 0$ und durch den Glühfaden allein — bei stark negativer Anode wird als Ursache der Entstehung einer gewissen Ordnung in der Bewegung der Elektronen, welche Barkhausen und Kurz bei ihrer Erklärung der Schwingungsentstehung postulieren, angesehen.

Wie bekannt, erklären Barkhausen und Kurz* das Entstehen der von ihnen entdeckten kurzwelligen Schwingungen in einer zylindrischen Elektronenröhre, an deren Gitter eine hohe positive Spannung gelegt ist, während die Anode eine negative oder nur geringe positive Spannung hat, durch das mechanische Herumpendeln der Elektronen um das Gitter. Sie bemerken aber, daß, wenn dieser „Elektronentanz" zur Schwingungserzeugung führen soll, eine gewisse Ordnung in der Bewegung der Elektronen eintreten und während der Schwingungen sich erhalten muß; eine größere Anzahl von Elektronen muß sich mit gleicher Phase bewegen. Die Frage, auf welche Weise diese Gleichphasigkeit zustande kommt, lassen Barkhausen und Kurz offen. Einen Versuch, diese Frage zu erläutern, macht van der Pohl**, indem er vermutet, daß die Stärke des Emissionsstromes von einer pulsierenden Raumladungswolke geregelt

* H. Barkhausen und K. Kurz, Phys. ZS. **21**, 1, 1920.

** B. van der Pohl, Physica **5**, 1, 1925 (holländisch).

wird; er zieht aber aus diesem Gedanken keine quantitativen Schlüsse, die es erlaubt hätten, einen Zusammenhang zwischen Röhrendimensionen und Spannungen einerseits und der Wellenlänge der Schwingungen andererseits zu erhalten und auf diese Weise seine Theorie experimentell zu prüfen; außerdem bezieht sich diese Erklärung nur auf das Bereich ungesättigter Ströme, während es Fälle gibt, bei welchen Schwingungen bei sehr hohen Gitterspannungen (700 Volt) beobachtet werden. Von den anderen Arbeiten, welche sich mit den Schwingungen nach Barkhausen und Kurz beschäftigen, enthält der Aufsatz von Tank* eine Erklärung, welche sich mit der von van der Pohl deckt. Neuerdings ist von Kohl** eine Theorie des Entstehens der Schwingungen bei stark negativer Anode durch das Oszillieren des Umkehrpunktes der Elektronen angedeutet. Eine nichtstationäre Verteilung des Elektronenstromes im Sinne von Barkhausen und Kurz hält Kohl nicht für wesentlich, sucht deshalb auch nicht die uns interessierende Frage zu beantworten. Die Theorie von Gill und Morell***, welche das Zustandekommen einer geordneten Bewegung der Elektronen nicht voraussetzt, erledigt die Frage nach der Möglichkeit dieser Bewegung deshalb nicht, weil diese Theorie eine ganz andere Abhängigkeit der Wellenlänge von den äußeren und inneren Betriebsbedingungen wie die von Barkhausen und Kurz, später von Scheibe**** und anderen beobachtete ergibt, und weil die von Gill und Morell beobachteten Schwingungen als ein von den eigentlichen Schwingungen nach Barkhausen und Kurz etwas verschiedener Vorgang betrachtet werden müssen†.

Im folgenden wird ein Versuch gemacht, das Auftreten einer gewissen Einphasigkeit oder, genauer gesagt, einer periodischen zeitlichen Ungleichmäßigkeit des Elektronenstromes, die ja schon genügt, um die Theorie von Barkhausen und Kurz aufrechtzuerhalten, durch die Wirkung der Spannungsschwingungen von Gitter und Anode zu erklären. Den Ausgangspunkt dieses Versuchs bildet die Tatsache, daß schon das Bestehen eines Anodenstromes, welcher darauf hinweist, daß ein Teil der Elektronen auf der Anode sitzen bleibt, dazu genügt, daß nicht alle

* F. Tank, Arch. de Genève **6**, 320, 1924. „Le mechanisme d'exitation des oscillations pourrait être un effet de réaction provoqué au voisinage de la cathode par la charge spatiale. . . ."

** K. Kohl, Ann. d. Phys. **85**, 1, 1928.

*** E. W. B. Gill und J. H. Morell, Phil. Mag. **44**, 161, 1922.

**** A. Scheibe, Ann. d. Phys. **73**, 54, 1924.

† Näheres über diese beiden Arten des Schwingungsvorganges siehe N. Kapzov und S. Gwosdower, ZS. f. Phys. **45**, 114, 1927.

möglichen Phasen in den um das Gitter mehrmals herumpendelnden Elektronen vorhanden sind. Es wird in vorliegender Arbeit gezeigt, daß auch der Glühfaden infolge der veränderlichen Felder in der Röhre Elektronen verschluckt, daß dadurch also eine weitere Einschränkung der bei den herumpendelnden Elektronen hervorkommenden Phasen eintritt, und daß dieses Auslesen der Elektronen durch Sitzenbleiben am Glühfaden auch bei stark negativer Anode beim Fehlen eines Anodenstromes bestehen bleibt. Ein zeitlich veränderliches Verhalten der „Elektronenfontaine", wie Kohl (l. c.) den durch die Maschen des Gitters fließenden Elektronenstrom nennt, kann aber schon das Entstehen von Schwingungen in einem mit der Anode und dem Gitter verbundenen Schwingungskreise erklären. Die von Barkhausen und Kurz offengelassene Frage wäre damit beantwortet.

Alle nächstfolgenden Betrachtungen beziehen sich auf zylindrische Elektronenröhren. Dabei führen wir folgende Bezeichnungen ein, indem wir für die Elektrode, welche in der gewöhnlichen Röhrenschaltung als Anode dient, diesen Namen beibehalten:

r_a Anodenhalbmesser,

r_g Gitterhalbmesser,

r_k Glühfadenhalbmesser,

r Entfernung eines Punktes von der Achse des Glühfadens,

r_u Koordinate r des Umkehrpunktes eines Elektrons an der Anode,

$r_{\bar{u}}$ dasselbe am Glühfaden,

$\mathcal{E}_g$ und $\mathcal{E}_a$ konstante am Gitter und an der Anode angelegte Spannungen. Potential des Glühfadens gleich Null angenommen.

e_g, e_a, e_{ga} Momentanwerte der Spannungen und des Spannungsunterschiedes zwischen Gitter und Anode,

E_g und E_a Amplituden der Spannungsschwingungen,

α und β Verhältnisse $\alpha = \frac{E_g}{\mathcal{E}_g}$; $\beta = \frac{E_g + E_a}{\mathcal{E}_g}$,

T und ω Periode und Kreisfrequenz der Schwingungen,

t_{0_p} Zeitmoment, in dem ein gegebenes Elektron p den Glühfaden verläßt,

t_{g_p}, $t_{\bar{g}_p}$ das Gitter auf dem Hinwege bzw. auf dem Rückwege durchquert,

t_{a_p}, t_{u_p} zu der Anode bzw. zum Umkehrpunkte u gelangt,

t_{k_p}, $t_{\bar{u}_p}$ den Glühfaden bzw. einen neuen am Glühfaden gelegenen Umkehrpunkt erreicht,

$\tau_{1_p} = t_{g_p} - t_{0_p}$, $\tau_2 = t_{a_p} - t_{g_p}$
$\tau_{3_p} = t_{\bar{g}_p} - t_{a_p}$, $\tau_4 = t_{k_p} - t_{\bar{g}_p}$ } die Zeitdauern, die das Elektron p gebraucht, um die Strecken Glühfaden–Gitter usw. zu durchlaufen,

v_g, $v_{\bar{g}}$ Geschwindigkeit eines Elektrons beim Durchqueren des Gitters auf dem Hinwege bzw. auf dem Rückwege,

v_a, v_u Geschwindigkeit, mit der ein Elektron die Anode bzw. einen Punkt u, für den $r = r_u$ ist, erreicht,

$v_{k\,g_p}$, $v_{a\,g_p}$, $v_{u\,g_p}$ Geschwindigkeitsgewinn des Elektrons p auf der Strecke Glühfaden–Gitter, Anode–Gitter, erster Umkehrungspunkt–Gitter,

$v_{g\,a_p}$, $v_{g\,u_p}$, $v_{g\,k_p}$ Geschwindigkeitsverlust des Elektrons p auf den Strecken Gitter–Anode, Gitter–Punkt u, Gitter–Glühfaden.

ε und m Ladung und Masse eines Elektrons,

e_r Potential in einem Punkte, dessen Entfernung von der Achse der Röhre r ist,

v_p Geschwindigkeit eines Elektrons p in irgend einem Punkte,

V_{e_a}, V_{e_k} Geschwindigkeit eines Elektrons an der Anode bzw. am Glühfaden, in „äquivalenten Volt“ ausgedrückt.

Um unsere Aufgabe zu präzisieren, nehmen wir an, daß das schwingende System aus zwei einander parallelen Drähten besteht, welche an einem Ende an der Anode und an dem Gitter unserer Röhre endigen, das andere Ende frei haben oder dort durch einen Kondensator überbrückt sind. Diese Anordnung entspricht auch tatsächlich der bei den meisten experimentellen Untersuchungen angewendeten. Bei den Schwingungen solch eines Kreises haben die Potentiale gegenüberliegender Punkte der Drähte entgegengesetzte Phasen. Deshalb setzen wir für den Spannungsverlauf von Gitter und Anode:

$$e_g = \mathcal{E}_g + E_g \sin \omega t, \qquad e_a = \mathcal{E}_a - E_a \sin \omega t.$$

Das Potential des Glühfadens betrachten wir als konstant. Wenn wir jetzt den speziellen Fall $\mathcal{E}_a = 0$ betrachten und, was recht plausibel ist, $E_g = E_a$ annehmen, wenn wir weiter die Raumladungswirkungen und den Durchgriff der Röhre vernachlässigen, so erhalten wir:

Im Raume Glühfaden–Gitter:

$$e_r = (\mathcal{E}_g + E_g \sin \omega t) \frac{\lg_e \frac{r}{r_k}}{\lg_e \frac{r_g}{r_k}}.$$

Im Raume Gitter–Anode:

$$e_r = (\mathcal{E}_g + 2 E_g \sin \omega t) \frac{\lg_e \frac{r_a}{r}}{\lg_e \frac{r_a}{r_g}}.$$

Danach wird die auf ein Elektron einwirkende Kraft

$$\varepsilon \frac{de_r}{dr} = \frac{\varepsilon \mathcal{E}_g (1 + \alpha \sin \omega t)}{\lg_e \frac{r_g}{r_k} \cdot r}, \qquad \varepsilon \frac{de_r}{dr} = - \frac{\varepsilon \mathcal{E}_g (1 + \beta \sin \omega t)}{\lg_e \frac{r_a}{r_g} \cdot r},$$

und die Bewegungsgleichungen eines Elektrons lauten:

$$\frac{d^2 r}{dt^2} = k_1 \frac{1 + \alpha . \sin \omega t}{r}, \tag{1 a}$$

$$\frac{d^2 r}{dt^2} = - k_2 \frac{1 + \beta \sin \omega t}{r}, \tag{1 b}$$

wo

$$k_1 = \frac{\varepsilon/m . \mathcal{E}_g}{\lg_e \frac{r_g}{r_k}}, \qquad k_2 = \frac{\varepsilon/m . \mathcal{E}_g}{\lg_e \frac{r_a}{r_g}}. \tag{2}$$

Die Austrittsgeschwindigkeit des Elektrons aus dem Glühfaden ist dabei gleich Null gesetzt worden.

Die Fragen, die wir uns stellen, sind folgende: 1. Zu welchen Zeiten innerhalb einer Schwingungsperiode der Gitter- und Anodenspannungen verlassen den Glühfaden Elektronen, welche an der Anode nicht sitzen bleiben? 2. Gibt es unter den durch das Gitter zum Glühfaden zurückkehrenden Elektronen solche, die den Glühfaden mit endlicher Geschwindigkeit erreichen und an ihm sitzen bleiben, sowie solche, die zwischen Gitter und Glühfaden einen neuen Wendepunkt haben und von neuem zur Anode hinfliegen? 3. Ferner fragen wir uns, wie sind die Austrittszeiten dieser mehr als einmal um das Gitter herumpendelnden Elektronen während einer Periode zeitlich verteilt?

In erster Linie stellen wir fest, daß ein Elektron A, welches den Glühfaden zur Zeit $t_0 = \frac{T}{2} - \tau_1$ verläßt, das Gitter also zur Zeit $t_g = \frac{T}{2}$ durchquert, die Anode unbedingt mit endlicher Geschwindigkeit treffen muß, da, wie ein Vergleich der Bewegung dieses Elektrons mit der Bewegung eines Elektrons O, welches sich im konstanten Röhrenfelde $e_g = \mathcal{E}_g$, $e_a = 0$ bewegt und die Anode gerade mit der Geschwindigkeit Null erreicht, zeigt, $v_{k g_A}$ unbedingt größer als $v_{k g_O}$ sein muß; denn es muß ja bei gleicher Anfangsgeschwindigkeit Null die beschleunigende Kraft im Falle A in jedem Punkte der Bahn größer sein als im Falle O. Der Geschwindigkeitsverlust $v_{g a_A}$ ist aber unbedingt $< v_{g a_O}$, weil die bremsende Kraft auf der betreffenden Strecke im Falle A kleiner ist als im Falle O. Ebenso ergibt der Vergleich der Bewegung eines

Elektrons C, welches den Glühfaden zur Zeit $t_0 = -\tau_1$ verläßt, mit demselben Elektron O, daß dieses Elektron C unbedingt einen Umkehrpunkt zwischen Gitter und Anode haben muß. (Vgl. dazu Fig. 1, in der die Sinuskurve den Verlauf des veränderlichen Teiles der Gitterspannung veranschaulicht und $\omega\tau_1 = 36^0$ angenommen ist, was ungefähr $\frac{r_a}{r_g} = 3$ entspricht.)

In gleicher Weise sehen wir ein, daß ein Elektron D, welches zum Glühfaden zur Zeit $t = \tau_4$ zurückkehrt, unbedingt einen Umkehrpunkt erreicht, bevor es den Glühfaden treffen kann. Der letzte Schluß, den wir so ziehen können, nämlich daß ein Elektron B, welches zu dem Glühfaden zur Zeit $t = \frac{T}{2} + \tau_4$ zurückkehrt (ungefähr um dieselbe Zeit auch ursprünglich den Glühfaden verläßt), den Glühfaden mit endlicher Geschwindigkeit erreichen muß, ist nicht ganz streng, weil die beschleunigende Kraft auf der Strecke Anode–Gitter bei B zwar durchweg größer als bei O ist, $v_{u\,g_B}$ aber nicht in allen Fällen $> v_{a\,g_O}$ sein muß, da ja die Bahn Umkehrpunkt–Gitter des Elektrons B etwas kleiner ist als die Bahn Anode–Gitter des Elektrons O. Allerdings gibt uns diese elementare Betrachtung schon einen Hinweis, wie die Austrittszeiten der mehrmals um das Gitter herumpendelnden Elektronen verteilt sein können. Da die Zeitpunkte A und B (Fig. 1) bei gewöhnlichen Röhrendimensionen näher an $\frac{T}{2}$ als an O oder T liegen, die Zeitpunkte C und D aber näher an O, T als an $\frac{T}{2}$, so können wir erwarten, daß die Austrittszeiten der mehrmals um das Gitter herumpendelnden Elektronen um den Punkt $t = O, T$ herum verteilt sind, während Elektronen, welche den Glühfaden um $\frac{T}{2}$ herum verlassen, entweder an der Anode oder am Glühfaden sitzen bleiben.

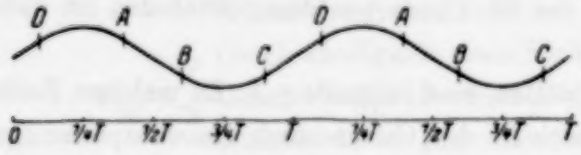


Fig. 1.

Um einen strengen Beweis dieser Tatsachen zu gewinnen, müssen wir uns an die Bewegungsgleichungen der Elektronen wenden. Die Integrale der Gleichungen (1 a) und (1 b) lassen sich aber nicht durch bekannte Funktionen darstellen. Diese Gleichungen führen auch zu sehr schlecht konvergierenden Reihen. Um eine endgültige Lösung der oben gestellten

Fragen zu erhalten, bleibt deshalb nichts weiter übrig, als die Bewegung der den Glühfaden zu verschiedenen Zeiten verlassenden Elektronen auf dem Wege graphischer oder numerischer Integration zu verfolgen. Dieser Weg ist aber sehr zeitraubend; außerdem hat er den Nachteil, daß er zu keinen allgemeinen Schlüssen führt, sondern nur zu solchen, die für bestimmte Werte der Parameter k_1, k_2, α, β, ω gültig sind. Deshalb habe ich versucht, wie im folgenden gezeigt wird, die oben angedeutete Methode zu entwickeln, nach welcher man über die Bewegung eines Elektrons im veränderlichen Felde durch Vergleich mit einem sich in einem passend gewählten konstanten Felde bewegenden Elektron ein Urteil gewinnen kann. Dies ist um so eher möglich, als ja die Aufgabe der Bewegung eines Elektrons im konstanten zylindrischen Röhrenfelde von Scheibe* gelöst worden ist.

Wir fangen die Analyse der Bewegung der Elektronen im veränderlichen Felde durch die Betrachtung der Bewegung eines Elektrons p an, welches den Glühfaden zu einer Zeit zwischen den Momenten C und D verläßt. Wir machen die Annahme, daß das betreffende Elektron die Anode mit der Geschwindigkeit Null erreicht (Annahme P) und stellen durch unsere Vergleichsmethode eine Ungleichung der Form

$$v_{a_p} < S_1 \tag{3}$$

auf.

Das Elektron C erreicht, wie oben auseinandergesetzt, die Anode nicht. Wenn wir, von dem Zeitpunkt C ausgehend, für den Austritt des Elektrons p immer spätere und spätere Zeiten wählen, so gelangen wir schließlich zu einem Elektron a, welches die Anode mit der Geschwindigkeit Null erreicht. Für dies Elektron trifft unsere Annahme (P) zu, und unsere Rechnung muß unbedingt $S_1 > 0$ ergeben. Nehmen wir an, und das ist auch tatsächlich der Fall, daß wir, dieselbe Rechnung für das Elektron C ausführend, $S_1 < 0$ erhalten; ebenso für alle folgenden Austrittszeiten bis zu einer Austrittszeit t_0', für die wir $S_1 = 0$ finden: so können wir behaupten, daß die Austrittszeit des Elektrons a, welches die Anode mit der Geschwindigkeit Null erreicht, $t_{0a} > t_0'$ ist, denn wenn $t_{0a} < t_0'$ wäre, könnte v_{a_a} wegen $S_1 < 0$ und (3) nicht gleich Null sein. Die Gleichung

$$S_1 = 0 \tag{4}$$

wird uns also eine untere Grenze für die Austrittszeit t_0 geben, bis zu welcher ein Elektron p die Eigenschaft hat, die Richtung seiner Bewegung umzukehren, bevor es die Anode treffen kann.

* A. Scheibe, l. c.

Gehen wir zur Aufstellung der Ungleichung (3) über. Wir betrachten ein Elektron, für welches $0 < t_0 < \frac{\pi}{2}$ ist.

Wir können schreiben:

$$v_{a_p} = v_{k g_p} - v_{g a_p}. \tag{5}$$

Wir ziehen zum Vergleich ein Elektron I heran, welches den Glühfaden wie auch alle weiteren Vergleichselektronen, wenn nicht ausdrücklich andere Angaben gemacht werden, mit der Geschwindigkeit Null verläßt und sich zwischen Glühfaden und Gitter im konstanten Felde $e_g = \mathcal{E}_I$ bewegt, wo $\mathcal{E}_I$ den höchsten Wert der Gitterspannung während der Bewegung des Elektrons p vom Glühfaden zum Gitter bedeutet. Im Falle $\omega t_g < \frac{\pi}{2}$ ist

$$\mathcal{E}_I = \mathcal{E}_g + E_g \sin \omega t_{g_p}. \tag{6}$$

Im Falle

$$\omega t_g \geqq \frac{\pi}{2} \text{ ist } \mathcal{E}_I = \mathcal{E}_g + E_g. \tag{6'}$$

Wir müssen den Schluß ziehen, daß

$$v_{k g_I} > v_{k g_p},$$

weil die beschleunigende Kraft im Falle I in jedem Punkte der Bahn größer ist als im Falle p. Für das Elektron I ist aber wegen

$$\frac{m v_{g_I}^2}{2} = \varepsilon \mathcal{E}_I \qquad v_{k g_I} = \sqrt{2 \frac{\varepsilon}{m}} \sqrt{\mathcal{E}_I},$$

hieraus folgt:

$$v_{k g_p} < \sqrt{2 \frac{\varepsilon}{m}} \sqrt{\mathcal{E}_I}. \tag{7}$$

Wenn wir weiter (1 b) mit dt multiplizieren und zwischen den Grenzen $t = t_{g_p}$ und t_{a_p} integrieren, so erhalten wir

$$v_{g a_p} = -\int_{t_{g_p}}^{t_{a_p}} \frac{d^2 r}{dt^2}\, dt = k_2 \int_{t_{g_p}}^{t_{a_p}} \frac{1 + \beta \sin \omega t}{r}\, dt$$

$$= k_2 \int_{t_{g_p}}^{t_{a_p}} \frac{dt}{r} + k_2 \beta \int_{t_{g_p}}^{t_{a_p}} \frac{\sin \omega t}{r}\, dt. \tag{8}$$

Wir ziehen jetzt zum Vergleich ein Elektron II herbei, welches sich zwischen Gitter und Anode im konstanten Felde $e_g = \mathcal{E}_g + E_g$, $e_a = -E_a$ oder, was auf dasselbe hinauskommt, in dem Felde $e_g = \mathcal{E}_{II} = \mathcal{E}_g + 2E_g$, $e_a = 0$ bewegt, wobei $v_{a_{II}} = v_{a_p} = 0$ und $t_{g_{II}} = t_{g_p}$ ist. Das Feld, welches die Bewegung des Elektrons II bremst, ist in jedem Punkte der Bahn Gitter–Anode stärker als das bremsende Feld im Falle des Elektrons p; wir schließen also, daß $v_{g_{II}} > v_{g_p}$ und daß auch in jedem anderen Punkte der Bahn Gitter–Anode $v_{II} > v_p$ ist. Da die Elektronen II und p das Gitter zur gleichen Zeit durchqueren, ist in jedem Augenblick bis zur Erreichung der Anode $r_{II} > r_p$. Es leuchtet auch ein, daß $\tau_{2_{II}} < \tau_{2_p}$ und folglich auch $t_{a_{II}} < t_{a_p}$ ist. Deshalb und da alle Elemente des betreffenden Integrals positiv sind, können wir schreiben:

$$k_2 \int_{t_{g_p}}^{t_{a_p}} \frac{dt}{r_p} > k_2 \int_{t_{g_{II}}}^{t_{a_{II}}} \frac{dt}{r_p} > k_2 \int_{t_{g_{II}}}^{t_{a_{II}}} \frac{dt}{r_{II}}. \tag{9}$$

Die Bewegungsgleichung des Elektrons II lautet:

$$\frac{d^2 r_{II}}{dt^2} = -\frac{\varepsilon/m\ \mathcal{E}_{II}}{\lg_e \frac{r_a}{r_g}\ r_{II}} = -k_{2_{II}} \frac{1}{r_{II}},$$

folglich ist

$$v_{g_{II}} = v_{g\,a_{II}} = k_{2_{II}} \int_{t_{g_{II}}}^{t_{a_{II}}} \frac{dt}{r_{II}} \text{ und } k_2 \int_{t_{g_{II}}}^{t_{a_{II}}} \frac{dt}{r_{II}} = \frac{k_2}{k_{2_{II}}} v_{g_{II}} = \frac{k_2}{k_{2_{II}}} \sqrt{2\frac{\varepsilon}{m}}\ \sqrt{\mathcal{E}_{II}}. \tag{10}$$

Aus (9) und (10) erhalten wir, wenn wir statt k_2 und $k_{2_{II}}$ ihre Werte einsetzen:

$$k_2 \int_{t_{g_p}}^{t_{a_p}} \frac{dt}{r} > \frac{\mathcal{E}_g}{\sqrt{\mathcal{E}_g + 2E_g}} \sqrt{2\frac{\varepsilon}{m}}. \tag{11}$$

Um das letzte Glied der rechten Seite des Ausdrucks (8) durch uns bekannte Werte zu ersetzen, schreiben wir:

$$\int_{t_{g_p}}^{t_{a_p}} \frac{\sin \omega t}{r}\, dt = \int_{t_{g_p}}^{T/2} \frac{\sin \omega t}{r}\, dt + \int_{T/2}^{t_{a_p}} \frac{\sin \omega t}{r}\, dt. \tag{12}$$

Alle Elemente des ersten Integrals der rechten Seite von (12) sind positiv, alle Elemente des zweiten negativ. Folglich können wir schreiben:

$$\left.\begin{aligned}
&\int_{t_{g_p}}^{T/2}\frac{\sin\omega t}{r_p}\,dt > \int_{t_{g_p}}^{T/2}\frac{\sin\omega t}{r_{II}}\,dt, \quad \text{wenn} \quad t_{a_{II}} \geqslant \frac{T}{2},\ t_{a_p} > \frac{T}{2}\ \text{(Fall a)},\\
&\text{oder}\\
&\int_{t_{g_p}}^{T/2}\frac{\sin\omega t}{r_p}\,dt > \int_{t_{g_p}}^{t_{a_{II}}}\frac{\sin\omega t}{r_{II}}\,dt + \int_{t_{a_{II}}}^{T/2}\frac{\sin\omega t}{r_a}\,dt,\ \text{wenn}\ t_{a_{II}} < \frac{T}{2}, t_{a_p} > \frac{T}{2}\ \text{(Fall b)},\\
&\text{oder}\\
&\int_{t_{g_p}}^{t_{a_p}}\frac{\sin\omega t}{r_p}\,dt > \int_{t_{g_p}}^{t_{a_{II}}}\frac{\sin\omega t}{r_{II}}\,dt,\ \text{wenn}\ t_{a_{II}} < \frac{T}{2},\ t_{a_p} < \frac{T}{2}\ \text{ist (Fall c)}.
\end{aligned}\right\} \quad (13)$$

Wir teilen die Strecke Gitter–Anode durch n Punkte, welche die Koordinaten $r_1, r_2, r_3, \ldots, r_n$ haben, in $n+1$ Teile und bezeichnen mit $t_1, t_2, t_3, \ldots, t_n$ die Zeiten, zu welchen das Elektron II die Punkte $r_1, r_2, r_3, \ldots, r_n$ durchläuft. Da alle Elemente des Integrals

$$\int_{t_{g_p}}^{T/2}\frac{\sin\omega t}{r_{II}}\,dt \quad \text{bzw.} \quad \int_{t_{g_p}}^{t_{a_p}}\frac{\sin\omega t}{r_{II}}\,dt$$

positiv sind, und da während des Zeitintervalls t_{g_p} bis t_1 $r_{II} < r_1$, t_1 bis t_2 $r_{II} < r_2$ usw. ist, so erhalten wir, wenn t_m den größten der Werte $t_1, t_2, \ldots, t_n$, welcher kleiner als $\frac{T}{2}$ ist, bedeutet:

$$\begin{aligned}
\int_{t_{g_p}}^{T/2}\frac{\sin\omega t}{r_p} &> \frac{1}{r_1}\int_{t_{g_p}}^{t_1}\sin\omega t\,.\,dt + \frac{1}{r_2}\int_{t_1}^{t_2}\sin\omega t\,.\,dt + \cdots + \frac{1}{r_{m+1}}\int_{t_m}^{T/2}\sin\omega t\,.\,dt\\
&= \frac{1}{\omega r_1}(\cos\omega t_{g_p} - \cos\omega t_1) + \frac{1}{\omega r_2}(\cos\omega t_1 - \cos\omega t_2) + \cdots\\
&\quad + \frac{1}{\omega r_{m+1}}(\cos\omega t_m + 1) \quad \text{(Fall a und b)}, \qquad (14)
\end{aligned}$$

wobei bei $m = n$ $r_{m+1} = r_a$ zu setzen ist, oder:

$$\int_{t_{g_p}}^{t_{a_p}}\frac{\sin\omega t}{r_p} > \frac{1}{\omega r_1}(\cos\omega t_{g_p} - \cos\omega t_1) + \cdots + \frac{1}{\omega r_a}(\cos\omega t_n - \cos\omega t_{a_{II}})\ \text{(Fall c)}.$$

Jetzt führen wir noch das Vergleichselektron II' ein — Feld wie im Falle II und $t_{a_{II'}} = t_{a_p}$ — und bezeichnen durch $t'_m, t'_{m+1}, \ldots, t'_n$ die Zeiten, zu denen das Elektron II' die Punkte $r_m, r_{m+1}, \ldots, r_n$ durchläuft, wobei t'_{m+1} der kleinste t'-Wert ist, der größer als $\frac{T}{2}$ ist. Da alle Elemente des zweiten Integrals der rechten Seite von (12) negativ sind, so können wir schreiben:

$$\int_{T/2}^{t_{a_p}} \frac{\sin \omega t}{r_p}\, dt > \frac{1}{r_m} \int_{T/2}^{t'_{m+1}} \sin \omega t \,.\, dt + \frac{1}{r_{m+1}} \int_{t'_{m+1}}^{t'_{m+2}} \sin \omega t \,.\, dt + \cdots + \frac{1}{r_n} \int_{t'_n}^{t_{a_p}} \sin \omega t\, dt$$

$$= \frac{1}{\omega r_m}(-1 - \cos \omega t'_{m+1}) + \frac{1}{\omega r_{m+1}}(\cos \omega t'_{m+1} - \cos \omega t'_{m+2}) + \cdots$$

$$+ \frac{1}{\omega r_n}(\cos \omega t'_n - \cos \omega t_{a_p}). \tag{15}$$

Wenn wir (15), (14), (13), (12), (11), (8) und (7) berücksichtigen, die betreffenden Werte in (5) einsetzen und noch bedenken, daß wir eigentlich t_{g_p} und t_{a_p} nicht kennen, sondern nur durch den Vergleich mit der Bewegung anderer Elektronen eine obere und eine untere Grenze für diese Größen finden können, so erhalten wir die Ungleichung

$$v_{a_p} < S_1, \tag{I}$$

$$S_1 = \sqrt{2\frac{\varepsilon}{m}}\left\{\sqrt{\mathcal{E}_1} - \frac{\mathcal{E}_g}{\sqrt{\mathcal{E}_g + 2E_g}}\right\} + G_1 + G_2, \tag{Ia}$$

wo

$$\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_g + E_g \sin \omega t_{g_{p\max}};$$

$$\left.\begin{aligned} G_1 &= \frac{k_2 \beta}{\omega}\left\{\frac{1}{r_1}(\cos \omega t_1 - \cos \omega t_{g_{p\max}}) + \frac{1}{r_2}(\cos \omega t_2 - \cos \omega t_1) + \cdots \right.\\ &\quad \left. + \frac{1}{r_{m+1}}(-1 - \cos \omega t_m)\right\} \\ G_2 &= \frac{k_2 \beta}{\omega}\left\{\frac{1}{r_{m_1}}(\cos \omega t'_{m_1+1} + 1) + \frac{1}{r_{m_1+1}}(\cos \omega t'_{m_1+2} - \cos \omega t'_{m_1+1}) + \cdots \right.\\ &\quad \left. + \frac{1}{r_n}(\cos \omega t'_{a_{p\max}} - \cos \omega t'_n)\right\} \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Fälle a und b; oder:

$$\left.\begin{aligned} G_1 &= \frac{k_2 \beta}{\omega}\left\{\frac{1}{r_1}(\cos \omega t_1 - \cos \omega t_{g_{p\max}}) + \frac{1}{r_2}(\cos \omega t_2 - \cos \omega t_1) + \cdots \right.\\ &\quad \left. + \frac{1}{r_a}(\cos \omega t_{a_{II}} - \cos \omega t_n)\right\}, \\ G_2 &= 0 \qquad \text{(Fall c).} \end{aligned}\right\}$$

$S_1 = 0$ würde, wie oben auseinandergesetzt, einer unteren Grenze der Austrittszeit, bei welcher das Elektron p die Anode mit endlicher Geschwindigkeit erreichen kann, entsprechen.

$$S_1 < 0 \tag{Ib}$$

ist deshalb eine genügende Bedingung dafür, daß ein Elektron p die Anode nicht erreicht.

Wir können den Wert der rechten Seite von (I) noch etwas dem wirklichen Werte von v_{a_p} annähern, wenn wir eine ebensolche Zerlegung der Strecke Glühfaden–Gitter vornehmen, wie es für die Strecke Gitter –Anode geschehen ist. Es seien $r_1, r_2, r_3, \ldots, r_n$ die Koordinaten der Grenzpunkte dieser Teilstrecken und $t_1, t_2, t_3, \ldots, t_n$ die Zeiten, zu welchen ein Elektron diese Punkte durchläuft, welches den Glühfaden gleichzeitig mit unserem Elektron p verläßt, sich aber im durchweg schwächeren konstanten Felde $e_g = \mathcal{E}_g$ bewegt. Dann sind wir sicher, daß unser Elektron p die Punkte $r_1, r_2, \ldots, r_n$ früher als dieses Elektron O passiert. Wenn wir auf einer gegebenen Teilstrecke zwischen den Punkten $(m-1)$ und m die Bewegung eines Elektrons betrachten, welches sich im konstanten Felde $e_g = \mathcal{E}_g + E_g \sin \omega t_m$, das durchweg stärker ist als das Feld bei der Bewegung unseres Elektrons p, befindet, so schließen wir, daß der Geschwindigkeitsgewinn dieses Vergleichselektrons auf der betreffenden Teilstrecke $v_{(m-1)m}$ unbedingt größer sein muß als der Geschwindigkeitsgewinn unseres Elektrons p. Es ist aber leicht einzusehen, daß

$$v_{(m-1),m} = \sqrt{2\frac{\varepsilon}{m}} \sqrt{(\mathcal{E}_g + E_g \sin \omega t_m) \frac{\lg_e \frac{r_m}{r_k} - \lg_e \frac{r_{m-1}}{r_k}}{\lg_e \frac{r_g}{r_k}}} \tag{17}$$

ist. Folglich erhalten wir als „weitere Annäherung“ statt (7):

$$v_{k g_p} = \sum_1^{n+1}{}_m v_{(m-1)m} < \sqrt{2\frac{\varepsilon}{m}}\, A, \tag{18}$$

wo

$$A_1 = \sum_1^{n+1}{}_m \sqrt{(\mathcal{E}_g + E_g \sin \omega t_m) \frac{\lg_e \frac{r_m}{r_k} - \lg_e \frac{r_{m-1}}{r_k}}{\lg_e \frac{r_g}{r_k}}} \tag{18'}$$

ist und als „weitere Annäherung“ statt (Ia):

$$S_1 = \sqrt{2\frac{\varepsilon}{m}} \left\{ A_1 - \frac{\mathcal{E}_g}{\sqrt{\mathcal{E}_g + 2E_g}} \right\} + G_1 + G_2. \tag{Ia'}$$

Die Berechnung der den Punkten $r_1, r_2, r_3, \ldots, r_n$ zugehörigen Zeiten wird in diesem Falle sowie auch im obigen Falle der Strecke Gitter–Anode erheblich erleichtert, wenn man für jede Röhrendimension, d. h. für jedes Verhältnis $\frac{r_g}{r_k}$ oder $\frac{r_a}{r_g}$, für welches man die Rechnung durchführen will, die Verhältnisse $\frac{r_1}{r_k}, \frac{r_2}{r_k}, \frac{r_3}{r_k}, \ldots$ usw. ein für allemal konstant wählt und eine Tabelle aufstellt, welche die Verhältnisse der Zeiten angibt, die ein im konstanten Felde sich bewegendes Elektron braucht, um vom Glühfaden bzw. vom Gitter bis zu einem der Punkte $r_1, r_2, \ldots, r_n$ zu gelangen, zu der Zeit τ_1, die dieses Elektron braucht, um vom Glühfaden bis zum Gitter, bzw. τ_2 vom Gitter bis zur Anode vorzudringen (diese Verhältnisse sind von der Gitter- und von der Anodenspannung unabhängig).

Im folgenden werden bei der Aufstellung anderer (I) und (Ia') analoger Beziehungen ebensolche „weitere Annäherungen" wie die hier besprochenen nur angedeutet, ohne den ganzen Gedankengang nochmals zu wiederholen. Bei den numerischen Auswertungen der Größen S ist nur dann von den „weiteren Annäherungen" Gebrauch gemacht, wenn die einfacheren Ausdrücke versagen.

Um $t_{g_{p\max}}$ und $t_{a_{p\max}}$, die in (16) einzusetzen sind, zu finden, vergleichen wir die Bewegung unseres Elektrons p mit der Bewegung eines Elektrons O im konstanten Felde $e_g = \mathcal{E}_g$. Wir finden:

$$\tau_{1p} < \tau_{1O}, \quad \omega t_{g_{p\max}} = \omega t_{0p} + \omega \tau_{1O}. \tag{19}$$

Da für ein Elektron im konstanten Röhrenfelde $e_g = \mathcal{E}_g$, $e_a = 0$, $\tau_1 + \tau_2 = \frac{T}{2}$ und folglich $\omega\tau_{1O} + \omega\tau_{2O} = \pi$ ist, und da aus den Formeln von Scheibe folgt:

$$\frac{\tau_{1O}}{\tau_{1O} + \tau_{2O}} = \frac{f(x)}{f(x) + g(x)},$$

so haben wir, um $\omega\tau_{1O}$ aus der Gleichung

$$\omega\tau_{1O} = \frac{f(x)}{f(x) + g(x)}\pi \tag{20}$$

zu finden, nur die Funktionen $f(x)$ und $g(x)$ für den betreffenden Fall zu berechnen*.

* Tabellen für diese Funktionen sind von N. Kapzov und S. Gwosdower, ZS. f. Phys. **45**, 133, 1927, gegeben.

Um $\omega t_{a_{p\max}}$ zu ermitteln, ziehen wir ein Vergleichselektron III heran, welches sich im konstanten Felde $e_g = \mathcal{E}_g - 2E_g$, $e_a = 0$ bewegt. Wir finden

$$\tau_{2_p} < \tau_{2_{III}}, \quad \omega t'_{a_{p\max}} = \omega t_{g_{p\max}} + \omega \tau_{2_{III}}.$$

Wir gebrauchen hier das Zeichen ', weil dieser Wert nur eine erste Annäherung darstellt. Weiter bilden wir $\mathcal{E}_{IV} = \mathcal{E}_g + 2E_g \sin \omega t'_{a_{p\max}}$, $e_a = 0$, ziehen ein Vergleichselektron IV, Feld $\mathcal{E}_{IV}$, heran und finden:

$$\tau_{2_p} < \tau_{2_{IV}}, \quad \omega t_{a_{p\max}} = \omega t_{g_{p\max}} + \omega t_{2_{IV}}. \tag{21}$$

Eine weitere Annäherung würde den Wert $\omega \tau_{a_{p\max}}$, wie die Ausführung der Rechnung in einzelnen Fällen zeigt, nur unwesentlich verändern.

Die Berechnung der Werte S_1 für gewöhnliche Röhrendimensionen und nicht zu hohe Werte der Verhältnisse α und β zeigt, daß in diesen Fällen noch solche Elektronen einen Umkehrpunkt vor der Anode haben, die zu den Zeiten t_0 größer als Null den Glühfaden verlassen. Bei der Beantwortung der Frage, welche von diesen Elektronen bei ihrer Rückbewegung vom Glühfaden aufgefangen werden und welche nicht, wollen wir von der Voraussetzung ausgehen, die wir widerlegen wollen, daß ein Elektron p den Glühfaden mit einer endlichen Geschwindigkeit erreicht, daß also

$$v_{k_p} > 0 \qquad \text{(Annahme } Q\text{)}$$

ist. Wir wollen, ähnlich wie oben, eine Ungleichung der Form

$$v_{k_p} < S_2 \qquad \text{(II)}$$

aufstellen. Wenn die Rechnung für bestimmte Röhrendimensionen und Spannungen $S_2 < 0$ ergibt, so bedeutet das, daß in diesem Falle die Voraussetzung (Q) zu einem Widerspruch mit sich selber führt, also falsch ist, und daß folglich das betreffende Elektron den Glühfaden nicht erreicht, sondern von einem neuen Umkehrpunkte an wieder in der Richtung zum Gitter und zur Anode fliegt.

Bevor wir die Ungleichung (II) aufstellen, wollen wir aber noch zeigen, daß die Annahme (Q) durch die für unsere Rechnung bequemere Annahme

$$v_{k_p} = 0 \qquad \text{(Q')}$$

ersetzt werden kann.

Wir können schreiben:

$$v_{k_p} = v_{u\,g_p} - v_{g\,k_p}. \tag{22}$$

Um eine untere Grenze für $v_{g\,k_p}$ zu finden, ziehen wir zum Vergleich ein Elektron V heran — Feld $e_g = \mathcal{E}_V = \mathcal{E}_g + E_g \sin \omega t_{g_{p\min}}$ —, welches

den Glühfaden mit der Geschwindigkeit $v_{k_V} = 0$ erreicht. Wegen der Wahl der Austrittszeit des Elektrons p ist $\sin \omega t_{\bar{g}_p} < 0$ und folglich das Feld V schwächer als das Feld im Falle p. Deshalb muß die auf das Elektron p auf der Strecke Gitter–Glühfaden ausgeübte Arbeit und folglich sein Verlust an kinetischer Energie größer sein als derselbe Verlust beim Elektron V, d. h. es muß sein:

$$v_{\bar{g}_p}^2 - v_{k_p}^2 > v_{\bar{g}_V}^2.$$

Hieraus folgt

$$v_{\bar{g}\,k_p} = v_{\bar{g}_p} - v_{k_p} > \frac{v_{\bar{g}_V}^2}{v_{\bar{g}_p} + v_{k_p}}. \tag{23}$$

Diesen Wert in (22) einsetzend und berücksichtigend, daß $v_{\bar{g}_p} = v_{u\,g_p}$ ist, erhalten wir

$$v_{kp} < v_{u\,g_p} - \frac{v_{\bar{g}_V}^2}{v_{u\,g_p} + v_{k_p}}. \tag{24}$$

$v_{u\,g_p}$ ersetzen wir nach unserer Vergleichsmethode durch den größeren Wert R und erhalten

$$v_{k_p} < R - \frac{v_{\bar{g}_V}^2}{R + v_{k_p}}. \tag{25}$$

Die Beziehung (25) ist unter Zugrundelegung der Annahme (Q) gewonnen. Wir wollen jetzt statt (Q) unserer Rechnung die Annahme (Q') zugrunde legen und wollen in derselben Weise eine Ungleichung für v_{k_p} aufstellen, das wir jetzt mit v'_{k_p} bezeichnen. Da jetzt $v_{k_p} = 0$ ist, so werden wir erhalten:

$$v'_{k_p} < R - \frac{v_{\bar{g}_V}^2}{R}, \tag{25'}$$

wo R und $v_{\bar{g}_V}$ dieselben Werte wie in (25) haben, weil die Größe R sich auf die Strecke Anode–Gitter bezieht und ihre Berechnung von der Annahme (Q) oder (Q') unabhängig ist. Wir nehmen an, daß für bestimmte Röhrendimensionen und Spannungen die rechte Seite von (25') einen negativen Wert hat, so daß

$$\left.\begin{aligned} R - \frac{v_{\bar{g}_V}^2}{R} &< 0, \\ v'_{k_p} &< 0 \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

ist. Da $v_{u\,g_p}$ und folglich auch R eine stets positive Größe ist, so können wir folgern:

$$R^2 - v_{\bar{g}_V}^2 < 0. \tag{27}$$

Jetzt schreiben wir (25) in der Form

$$v_{k_p} < \frac{R^2 - v_{g_v}^2 + R v_{k_p}}{R + v_{k_p}}. \tag{28}$$

Der Nenner der rechten Seite von (28) ist eine stets positive Größe; deshalb können wir beide Seiten von (28) mit diesem Nenner multiplizieren und erhalten, indem wir (27) berücksichtigen:

$$v_{k_p}^2 < 0. \tag{29}$$

v_{k_p} wird imaginär; unsere Annahme (Q) führt also, wenn die Ungleichung (26) erfüllt ist, zu einem Widerspruch und kann nicht richtig sein. (26) sagt aber nur aus, daß unsere zweite Annahme (Q') $v'_{k_p} < 0$ ergibt. Wir ziehen den Schluß: wenn (Q') zu (26) führt, so führt auch (Q) zu einem Widerspruch. Die Annahme (Q) kann also tatsächlich bei der Aufstellung der von uns gesuchten Ungleichung durch die Annahme (Q') ersetzt werden — statt v_{k_p} kann v'_{k_p} berechnet werden. Diesen Weg schlagen wir ein und lassen dabei das Zeichen ' bei v_{k_p} fort.

Da wir die Lage des Umkehrpunktes unseres Elektrons p an der Anode nicht kennen, so betrachten wir die Bewegung eines neuen Elektrons p', welches sich in demselben veränderlichen Felde wie das Elektron p bewegt, wobei $t_{g_{p'}}^- = t_{g_p}^-$ ist, und das Elektron p' beim ersten Durchqueren des Gitters, also im Augenblick $t_{g_{p'}}$, eine solche Geschwindigkeit $v_{g_{p'}}$ hat, daß es gerade mit der Geschwindigkeit $v_{a_{p'}} = 0$ bis zu der Anode gelangt. Es ist leicht einzusehen, daß auf dem Rückwege die Geschwindigkeit des Elektrons p' beim Durchqueren des Gitters größer als die Geschwindigkeit des Elektrons p sein muß. Denn wenn das Gegenteil zutreffen würde, d. h. wenn die Beziehung

$$v_{g_{p'}}^- < v_{g_p}^- \tag{30}$$

richtig wäre, so müßte in jedem Augenblick zwischen $t_{u_{p'}}$ und $t_{g_p}^-$ $r_{p'} < r_p$ sein. Folglich wäre einerseits $\tau_{3_{p'}} > \tau_{3_{p'}}$, andererseits wäre die Beschleunigung des Elektrons p' in jedem Augenblick größer als die Beschleunigung des Elektrons p, weil ja die Ausdrücke für beide Beschleunigungen sich nur durch den Wert von r im Nenner unterscheiden. Daraus würde folgen:

$$v_{g_{p'}}^- = k_2 \int_{t_{a_{p'}}}^{t_{g_{p'}}^-} \frac{1 + \beta \sin \omega t}{r_{p'}} > k_2 \int_{t_{u_p}}^{t_{g_p}^-} \frac{1 + \beta \sin \omega t}{r_p} = v_{g_p}^- \tag{31}$$

was der Voraussetzung (30) widerspricht, es ist also unbedingt

$$v_{\bar{g}_{p'}} > v_{\bar{g}_p}. \tag{32}$$

Wir schreiben

$$v_{k_p} = v_{\bar{g}_p} - v_g k_p < v_{\bar{g}_{p'}} - v_g k_p \tag{33}$$

wobei

$$v_{g_{p'}} = k_2 \int_{t_{a_{p'}}}^{t_{\bar{g}_{p'}}} \frac{dt}{r_{p'}} + k_3 \int_{t_{a_{p'}}}^{t_{\bar{g}_{p'}}} \frac{\sin \omega t}{r_{p'}} dt. \tag{34}$$

Wir ziehen jetzt zum Vergleich ein Elektron VI herbei, welches sich im konstanten Röhrenfelde $e_g = \mathcal{E}_{\mathrm{VI}} = \mathcal{E}_g - 2E_g$, $e_a = 0$ bewegt, wobei $v_{a_{\mathrm{VI}}} = v_{a_{p'}} = 0$ und $t_{\bar{g}_{\mathrm{VI}}} = t_{\bar{g}_{p'}} = t_{\bar{g}_p}$ ist.

Die Beschleunigung des Elektrons VI ist in jedem Augenblick kleiner als die Beschleunigung des Elektrons p', deshalb ist in jedem Augenblick

$$v_{\mathrm{VI}} < v_{p'};\ r_{\mathrm{VI}} > r_{p'} \text{ und } \tau_{s_{\mathrm{VI}}} > \tau_{s_{p'}}. \tag{35}$$

Hieraus folgt:

$$k_3 \int_{t_{a_{p'}}}^{t_{\bar{g}_{p'}}} \frac{dt}{r_p'} < k_3 \int_{t_{a_{p'}}}^{t_{\bar{g}_{p'}}} \frac{dt}{r_{\mathrm{VI}}} + k_2 \int_{t_{a_{\mathrm{VI}}}}^{t_{a_{p'}}} \frac{dt}{r_{\mathrm{VI}}} = \frac{k_3}{k_{2_{\mathrm{VI}}}} v_{\bar{g}_{\mathrm{VI}}} = \sqrt{2\frac{\varepsilon}{m}} \frac{\mathcal{E}_g}{\sqrt{\mathcal{E}_g - 2E_g}}, \tag{36}$$

da ja die Bewegungsgleichung des Elektrons VI lautet:

$$-\frac{d^2 r_{\mathrm{VI}}}{dt^2} = \frac{k_{2_{\mathrm{VI}}}}{r_{\mathrm{VI}}} = \frac{\frac{\varepsilon}{m}(\mathcal{E}_g - 2E_g)}{\lg_e \frac{r_a}{r_g}} \cdot \frac{1}{r_{\mathrm{VI}}}.$$

Andererseits können wir schreiben:

$$k_2 \int_{t_{a_{p'}}}^{t_{\bar{g}_{p'}}} \frac{\beta \sin \omega t}{r_{p'}} dt = \beta k_2 \int_{t_{a_{p'}}}^{T/2} \frac{\sin \omega t}{r_{p'}} dt + \beta k_2 \int_{T/2}^{t_{\bar{g}_{p'}}} \frac{\sin \omega t}{r_{p'}} dt. \tag{37}$$

Da alle Elemente des ersten Integrals der rechten Seite von (37) positiv sind, so ist

$$\int_{t_{a_{p'}}}^{T/2} \frac{\sin \omega t}{r_{p'}} dt < \int_{t_{a_{p'}}}^{T/2} \frac{\sin \omega t}{r_{\mathrm{VII}}} dt, \tag{38}$$

wo das Vergleichselektron VII sich im konstanten Röhrenfelde

$$e_g = \mathcal{E}_{\mathrm{VII}} = \mathcal{E}_g + 2E_g \sin \omega t_{a_{p'\,\min}},\quad e_a = 0$$

bewegt; dabei ist $t_{a_{\mathrm{VII}}} = t_{a_{p'}}$ und, wie leicht ersichtlich, $v_{\mathrm{VII}} > v_{p'}$ $r_{\mathrm{VII}} < r_{p'}$. Weiter nehmen wir wieder die Teilung der Bahn Anode, -Gitter in einzelne Teilstrecken durch dieselben Punkte wie bei der Aufstellung der Beziehung (I a) vor und bezeichnen diesmal mit $t_n, t_{n-1}, \cdots, t_{m+1}, t_m$ die Zeiten, zu welchen das Elektron VII die Punkte $r_n, r_{n-1}, \cdots, r_{m+1}, r_m$ durchläuft, wobei der Index m so gewählt ist, daß $t_{m+1} < \frac{T}{2} < t_m$ ist.

Auf diese Weise erhalten wir

$$\int_{t_{a_{p'}}}^{T/2} \frac{\sin \omega t}{r_{p'}}\, dt < \frac{1}{\omega}\left\{\frac{1}{r_n}\left(\cos \omega t_{a_{p'\min}} - \cos \omega t_n\right) + \frac{1}{r_{n-1}}\left(\cos \omega t_n - \cos \omega t_{n-1}\right) + \cdots + \frac{1}{r_m}\left(\cos \omega t_{m+1} - \cos \pi\right)\right\}. \tag{39}$$

Da alle Elemente des zweiten Integrals der rechten Seite von (37) negativ sind, so führt ein Vergleich mit einem Elektron VI', Feld

$$e_g = \mathcal{E}_{\mathrm{VI}};\quad e_a = 0;\quad t_{a_{\mathrm{VI}'}} = t_{a_{p'}};\quad v_{a_{\mathrm{VI}'}} = 0;$$

ferner

$$v_{\mathrm{VI}'} < v_{p'};\quad r_{\mathrm{VI}'} > r_{p'};\quad \tau_{s_{\mathrm{VI}'}} > \tau_{s_{p'}};\quad t_{\bar{g}_{\mathrm{VI}'}} > t_{\bar{g}_{p'}};$$

zu

$$\int_{T/2}^{t_{\bar{g}_{p'}}} \frac{\sin \omega t}{r_{p'}}\, dt < \frac{1}{\omega}\left\{\frac{1}{r_{m_1+1}}\left(\cos \pi - \cos \omega t_{m_1}\right) + \frac{1}{r_{m_1}}\left(\cos \omega t_{m_1} - \cos \omega t_{m_1-1}\right) + \cdots + \frac{1}{r_{m_2+1}}\left(\cos \omega t_{m_2} - \cos \omega t_{g_{p'\min}}\right)\right\}, \tag{40}$$

wo $t_{m_1}, t_{m_1-1}, \cdots, t_{m_2+1}, t_{m_2}$ die Zeiten sind, zu denen das Elektron VI' die Punkte $r_{m_1}, r_{m_1-1}, \cdots, r_{m_2+1}, r_{m_2}$ durchläuft und wiederum

$$t_{m_1+1} < \frac{T}{2} < t_{m_1} \quad \text{und} \quad t_{m_2} > t_{\bar{g}_{p'\min}} > t_{m_2+1}$$

ist.

Der Geschwindigkeitsverlust des Elektrons p' auf dem Wege Gitter -Glühfaden $v_{g k_p}$ ist größer als der Geschwindigkeitsverlust eines Elektrons VIII, welches sich im konstanten Röhrenfelde

$$e_g = \mathcal{E}_{\mathrm{VIII}} = \mathcal{E}_g + E_g \sin \omega t_{\bar{g}_{p'\min}},\quad e_a = 0$$

bewegt, wobei $v_{k_{\mathrm{VIII}}} = 0$ ist.

Wir haben also:

$$v_{g\,k_p} > v_{g\,k_{\mathrm{VIII}}} = \sqrt{2\frac{\varepsilon}{m}}\sqrt{\mathcal{E}_{\mathrm{VIII}}}. \tag{41}$$

Die Ausdrücke (41), (40), (39). (37), (36), (34) und (33) ergeben die gesuchten Beziehungen:

$$v_{k_p} < S_2, \tag{II}$$

$$S_2 = \sqrt{2\frac{\varepsilon}{m}}\left\{\frac{\mathcal{E}_g}{\sqrt{\mathcal{E}_g - 2E_g}} - \sqrt{\mathcal{E}_{\mathrm{VIII}}}\right\} + P_1 + P_2, \tag{II a}$$

wo

$$\mathcal{E}_{\mathrm{VIII}} = \mathcal{E}_g + \sin\omega\, t_{\bar{g}p\,\min},$$

$$\left.\begin{aligned} P_1 = \frac{\beta k_2}{\omega}\Big\{ & \frac{1}{r_n}(\cos\omega t_{a_{p'\min}} - \cos\omega t_n) \\ & + \frac{1}{r_{n-1}}(\cos\omega t_n - \cos\omega t_{n-1}) + \cdots \\ & + \frac{1}{r_m}(\cos\omega t_{m+1} - \cos\pi)\Big\}, \\ P_2 = \frac{\beta k_2}{\omega}\Big\{ & \frac{1}{r_{m_1+1}}(\cos\pi - \cos\omega t_{m_1}) \\ & + \frac{1}{r_{m_1}}(\cos\omega t_{m_1} - \cos\omega t_{m_1-1}) + \cdots \\ & + \frac{1}{r_{m_2+1}}(\cos\omega t_{m_2+1} - \cos\omega t_{\bar{g}p'\min})\Big\}. \end{aligned}\right\} \tag{42}$$

Bei der Aufstellung von (37) haben wir stillschweigend die Annahme $t_{a_{p'\min}} < \frac{T}{2}$ gemacht. Für den Fall $t_{a_{p'\min}} \geqq \frac{T}{2}$ erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} P_1 &= 0, \\ P_2 = \frac{\beta k_2}{\omega}\Big\{ & \frac{1}{r_a}(\cos\omega t_{a_{p'\max}} - \cos\omega t_n) \\ & + \frac{1}{r_n}(\cos\omega t_n - \cos\omega t_{n-1}) + \cdots \\ & + \frac{1}{r_{m_2+1}}(\cos\omega t_{m_2+1} - \cos\omega t_{\bar{g}p'\min})\Big\}. \end{aligned}\right\} \tag{42'}$$

Eine „weitere Annäherung“ für (II a) lautet:

$$S_2 = \sqrt{2\frac{\varepsilon}{m}}\left\{\frac{\mathcal{E}_g}{\sqrt{\mathcal{E}_g - 2E_g}} - A_2\right\} + P_1 + P_2, \tag{II a'}$$

wo A_2 durch einen der Beziehung (18′) ähnlichen Ausdruck gegeben wird.

Die Ermittlung der Minimal- und Maximalwerte $t_{a_{p'\,\min}}$, $t_{g_{p'\,\min}}$ usw. geschieht in folgender Weise. Es leuchtet ein, daß

$$\tau_{1_p} < \tau_{1_O} \quad \text{und} \quad \omega t_{g_{p\,\max}} = \omega t_{0_p} + \omega \tau_{1_O} \tag{43}$$

ist.

Ferner ist $\tau_{1_p} > \tau_{1_{IX}}$ (Elektron IX: $e_g = \mathcal{E}_{IX} = \mathcal{E}_g + E_g \sin \omega t_{g_{p\,\max}}$), also

$$t_{g_{p\,\min}} = t_{0_p} + \tau_{1_{IX}}. \tag{44}$$

Weiter vergleichen wir die Bewegung unseres Elektrons p mit der Bewegung eines Elektrons II′, welches sich im konstanten Röhrenfelde $e_g = \mathcal{E}_{II} = \mathcal{E}_g + 2E_g$, $e_a = 0$ bewegt und das Gitter mit der Geschwindigkeit $v_{g_{II'}} = v_{g_0}$ durchquert, d. h. mit der Geschwindigkeit, die ein Elektron O beim Durchqueren des Gitters hat, Austrittsgeschwindigkeit gleich Null angenommen. Wir wissen, daß $v_{g_O} < v_{g_p}$ ist; außerdem ist das bremsende Feld im Falle II′ in jedem Augenblick stärker als im Falle p. Falls wir noch $t_{g_{II'}} = t_{g_p}$ setzen, wird die Geschwindigkeit $v_{II'}$ früher Null als die Geschwindigkeit v_p, und wir können, indem wir unter $t_{u_{p\,\min}}$ einen Wert verstehen, der unbedingt kleiner als t_{u_p} ist, schreiben:

$$t_{u_{p\,\min}} = t_{g_{p\,\min}} + \tau_{2_{II'}}. \tag{45}$$

$\tau_{2_{II'}}$ läßt sich nach der Methode von Scheibe berechnen. Wir erhalten nämlich, dem Gange der Rechnung von Scheibe folgend, für $\tau_{2_{II'}}$ den Ausdruck *

$$\tau_{2_{II'}} = \frac{2 r_g}{\sqrt{2 \frac{\varepsilon}{m}}\sqrt{\mathcal{E}_g}}\, g(x_1), \tag{46}$$

wo

$$g(x) = x \cdot e^{x^2} \int_0^x e^{-x^2}\, dx \quad \text{und} \quad x_1 = \sqrt{\frac{\mathcal{E}_g}{\mathcal{E}_g + 2E_g} \lg_e \frac{r_a}{r_g}}$$

ist.

Um eine obere Grenze für τ_{2_p} zu finden, vergleichen wir die Bewegung des Elektrons p mit der Bewegung eines Elektrons VI″ — Feld $e_g = \mathcal{E}_{VI}$, $e_a = 0$, $t_{g_{VI''}} = t_{g_p}$, $v_{a_{VI''}} = 0$ — und machen die Annahme

$$\tau_{2_p} > \tau_{2_{VI''}}, \tag{47}$$

die wir widerlegen wollen. Aus (47) würde folgen $t_{u_p} > t_{a_{VI''}}$; es müßte also im Augenblick $t = t_{a_{VI''}}$ $v_{VI''} = 0$, $v_p > 0$ sein. Wir hätten also $v_{VI''} < v_p$ zur Zeit $t_{a_{VI''}}$ sowie zur Zeit $t_{g_{VI''}} = t_{g_p}$. Da aber

* Vgl. N. Kapzov und S. Gwosdower, ZS. f. Phys. **45**, 127, 1927.

die bremsende Kraft im Falle VI″ fortwährend kleiner ist als im Falle p, so müßte $v_{\mathrm{VI}''} < v_p$ sein auch zu jeder Zeit zwischen $t_{g_{\mathrm{VI}''}}$ und $t_{a_{\mathrm{VI}''}}$. Danach müßte auch die vom Elektron p während der Zeitdauer $\tau_{3\mathrm{VI}''}$ zurückgelegte Strecke größer als die von VI″ durchlaufene, also größer als der Abstand Gitter–Anode sein, d. h. es müßte $\tau_{2_p} < \tau_{2\mathrm{VI}''}$ sein, was der Annahme (47) widerspricht. Diese Annahme erweist sich als falsch, und wir schließen:

$$\tau_{2_p} < \tau_{2\mathrm{VI}''}, \qquad t'_{u_{p\max}} = t_{g_{p\max}} + \tau_{3\mathrm{VI}''}. \tag{48}$$

Jetzt führen wir ein neues Vergleichselektron X ein, Feld $e_g = \mathcal{E}_{\mathrm{X}} = \mathcal{E}_g + 2E_g \sin \omega t'_{u_{p\max}}$, $e_a = 0$, wobei $v_{a_{\mathrm{X}}} = 0$, $t_{g_{\mathrm{X}}} = t_{g_p}$ ist. Da das bremsende Feld im Falle X durchweg schwächer als im Falle p ist $\left(\text{wegen } \pi < \omega t'_{u_{p\max}} < \frac{3}{2}\pi\right)$, so finden wir, denselben Gedankengang wie eben geschehen verfolgend:

$$\tau_{2_p} < \tau_{2\mathrm{X}},\ t_{u_p} < t_{g_{p\max}} + \tau_{2\mathrm{X}} \quad \text{und} \quad t_{u_{p\max}} = t_{g_{p\max}} + \tau_{2\mathrm{X}}{}^{*}. \tag{49}$$

Da

$$v_{\bar{g}_{p'}} > v_{\bar{g}_p}\ (32) \quad \text{und} \quad t_{\bar{g}_p} = t_{\bar{g}_{p'}}$$

ist, so ist wegen $r_{p'} > r_p$, also beschleunigende Kraft im Falle p' kleiner als im Falle p

$$\tau_{3_{p'}} > \tau_{3p} \tag{50}$$

und

$$t_{a_{p'}} < t_{u_p}. \tag{51}$$

Ferner finden wir, wenn wir die Bewegung unseres Elektrons p mit der Bewegung eines Elektrons XI vergleichen, welches sich im konstanten Röhrenfelde $e_g = \mathcal{E}_{\mathrm{XI}} = \mathcal{E}_g + 2E_g \sin \omega t_{u_{p\min}}$, $e_a = 0$ bewegt und das Gitter im Augenblick $t_{\bar{g}_p}$ mit einer Geschwindigkeit durchquert, welche der Geschwindigkeit eines Elektrons VI im Augenblick $t_{\bar{g}_{\mathrm{VI}}}$ gleich ist ($v_a = 0$ angenommen), so daß $v_{g_{\mathrm{XI}}} = v_{g_{\mathrm{VI}}} = \sqrt{2\frac{\varepsilon}{m}}\sqrt{\mathcal{E}_g - 2E_g}$:

$$t_{\bar{g}_{p\min}} = t_{u_{p\min}} + \tau_{3\mathrm{XI}}. \tag{52}$$

$\tau_{3\mathrm{XI}}$ kann auf demselben Wege wie oben $\tau_{2\mathrm{II}'}$ berechnet werden. Wir erhalten dabei die Formel

$$\left.\begin{aligned} \tau_{3\mathrm{XI}} = \tau_{3_{p\min}} &= \frac{2r_g}{\sqrt{2\frac{\varepsilon}{m}}\sqrt{\mathcal{E}_g - 2E_g}}\, g(x_2), \\ \text{wo} \qquad x_2 &= \sqrt{\frac{(\mathcal{E}_g - 2E_g)\lg\frac{r_a}{r_g}}{\mathcal{E}_{\mathrm{XI}}}}. \end{aligned}\right\} \tag{53}$$

* Eine weitere Annäherung erweist sich als unzweckmäßig, ebenso wie auf S. 408.

Da nach (35) $\tau_{3p'} < \tau_{3\,\mathrm{VI}}$ ist, so finden wir aus $t_{\bar{g}_p} = t_{\bar{g}_{p'}}$

$$\left.\begin{aligned} t_{a_{p'\,\min}} &= t_{\bar{g}_{p\,\min}} - \tau_{3p\,\max} = t_{\bar{g}_{p\,\min}} - \tau_{3\,\mathrm{VI}}, \\ \omega t_{a_{p'\,\min}} &= \omega t_{\bar{g}_{p\,\min}} - \frac{\sqrt{\mathcal{E}_g}}{\sqrt{\mathcal{E}_g - 2E_g}}\,\omega\tau_{30}. \end{aligned}\right\} \tag{54}$$

Zu den Ausdrücken (I), (Ia) und (II), (IIa) zurückkehrend, stellen wir fest, daß eine genügende Bedingung dafür, daß ein Elektron p bei seiner Bewegung an der Anode sowie am Glühfaden nicht sitzen bleibt und tatsächlich einen zweiten Weg seines Tanzes um das Gitter unternehmen kann, dadurch gegeben ist, daß gleichzeitig

$$S_1 < 0 \text{ (I b)} \quad \text{und} \quad S_2 < 0 \text{ (II b)} \tag{55}$$

ist.

Wir wenden uns jetzt zu der Betrachtung der Bewegung von Elektronen, welche den Glühfaden zwischen den Zeiten A und B (Fig. 1) verlassen. Hier werden wir Bedingungen aufstellen, die dafür genügen, daß diese Elektronen entweder bei der Hinbewegung an der Anode oder bei der Rückbewegung an dem Glühfaden sitzen bleiben, daß also keines von ihnen ein zweites Mal vom Glühfaden zur Anode fliegt. Wir wissen schon, daß dies unbedingt für ein Elektron A zutrifft. Wir nehmen ein Elektron q vor, für welches $\frac{T}{2} < t_{0q} < \frac{3}{4}T$ ist, und machen die Annahme (w), daß dies Elektron die Anode nicht erreicht, sondern einen Umkehrpunkt u hat, in dem

$$v_{u_q} = 0 \tag{56}$$

ist. Wir schreiben:

$$v_{u_q} = v_{g_q} - v_{g u_q}. \tag{57}$$

Durch Vergleich mit einem Elektron XII

$$(e_g = \mathcal{E}_{\mathrm{XII}} = \mathcal{E}_g + E_g \sin \omega t_{g_{q\,\max}},\quad e_a = 0)$$

finden wir

$$v_{g_q} > \sqrt{2\frac{\varepsilon}{m}}\sqrt{\mathcal{E}_{\mathrm{XII}}}. \tag{58}$$

Wir betrachten ein Elektron q', welches sich in demselben veränderlichen Felde wie q bewegt, die Anode aber mit der Geschwindigkeit $v_{a_{q'}} = 0$ erreicht, wobei $t_{g_{q'}} = t_{g_q}$ ist. Auf ganz gleiche Weise wie beim Beweis von (32), S. 410, finden wir

$$v_{g u_{q'}} > v_{g u_q}. \tag{59}$$

$v_{g\,a_{q'}}$ zergliedern wir, indem wir schreiben:

$$v_{g\,a_{q'}} = k_2 \int_{t_{g_{q'}}}^{t_{a_{q'}}} \frac{dt}{r_{q'}} + k_2 \beta \int_{t_{g_{q'}}}^{T} \frac{\sin \omega t}{r_{q'}}\, dt + k_2 \beta \int_{T}^{t_{a_{q'}}} \frac{\sin \omega t}{r_{q'}}\, dt, \tag{60}$$

und wir finden, indem wir ein Vergleichselektron XIII einführen, wobei $e_g = \mathcal{E}_{\mathrm{XIII}} = \mathcal{E}_g - 2E_g$, $e_a = 0$, $t_{g_{\mathrm{XIII}}} = t_{g_q} = t_{g_{q'}}$, $v_{a_{\mathrm{XIII}}} = 0$ ist:

$$v_{\mathrm{XIII}} < v_{q'}, \quad r_{\mathrm{XIII}} < r_{q'}, \quad \tau_{2_{\mathrm{XIII}}} > \tau_{2_{q'}},$$

$$k_2 \int_{t_{g_{q'}}}^{t_{a_{q'}}} \frac{dt}{r_{q'}} < \frac{k_2}{k_{2_{\mathrm{XIII}}}} v_{g\,a_{\mathrm{XIII}}} = \frac{\mathcal{E}_g}{\sqrt{\mathcal{E}_g - 2E_g}} \sqrt{2\frac{\varepsilon}{m}}. \tag{61}$$

$$\int_{T}^{t_{a_{q'}}} \frac{\sin \omega t}{r_{q'}} < \frac{1}{\omega} \left\{ \frac{1}{r_m} (\cos 2\pi - \cos \omega t_{m_1+1}) \right.$$

$$\left. + \frac{1}{r_{m+1}} (\cos \omega t_{m_1+1} - \cos \omega t_{m+2}) + \cdots + \frac{1}{r_n} (\cos \omega t_n - \cos \omega t_{a_{q'\,\max}}) \right\}. \tag{62}$$

Dabei sind wiederum $t_{m_1}, t_{m_1+1}, \ldots, t_{n-1}, t_n$ die Zeiten, zu welchen das Elektron XIII die Punkte $r_{m_1}, r_{m_1+1}, \ldots, r_{n-1}, r_n$ durchläuft und der Index m ist so gewählt, daß $t_{m+1} > T > t_m$ wird.

Der Vergleich mit einem Elektron XIV

$$(e_g = \mathcal{E}_{\mathrm{XIV}} = \mathcal{E}_g + 2E_g \sin \omega t_{g_{q'\,\min}}, \quad e_a = 0),$$

wobei $t_{g_{\mathrm{XIV}}} = t_{g_{q'}}$, $v_{a_{\mathrm{XIV}}} = 0$ ist, liefert:

$$v_{g_{\mathrm{XIV}}} > v_{g_{q'}}, \quad \tau_{2_{\mathrm{XIV}}} < \tau_{2_{q'}}, \quad r_{\mathrm{XIV}} > r_{q'};$$

$$\int_{t_{g_{q'}}}^{T} \frac{\sin \omega t}{r_{q'}}\, dt < \frac{1}{\omega} \left\{ \frac{1}{r_1} (\cos \omega t_{g_{q\,\max}} - \cos \omega t_1) \right.$$

$$\left. + \frac{1}{r_2} (\cos \omega t_1 - \cos \omega t_2) + \cdots + \frac{1}{r_m} (\cos \omega t_{m-1} - \cos 2\pi) \right\}, \tag{63}$$

wo $t_1, t_2, \ldots, t_m$ die betreffenden Bedeutungen haben und $t_{m-1} < T < t_m$ ist. (63), (62), (61), (60), (59), (58) und (57) ergeben:

$$v_{a_q} > S_3, \tag{III}$$

$$S_3 = \sqrt{2\frac{\varepsilon}{m}} \left\{ \sqrt{\mathcal{E}_{\mathrm{XII}}} - \frac{\mathcal{E}_g}{\sqrt{\mathcal{E}_g - 2E_g}} \right\} + M_1 + M_2, \tag{IIIa}$$

wo $$\mathcal{E}_{\text{XII}} = \mathcal{E}_g + E_g \sin \omega t_{g_{q\max}}$$

$$\left.\begin{aligned} M_1 &= \frac{\beta k_2}{\omega}\left\{\frac{1}{r_1}(\cos\omega t_1 - \cos\omega t_{g_{q\max}}) \right.\\ &\quad + \frac{1}{r_2}(\cos\omega t_2 - \cos\omega t_1) + \cdots \\ &\quad \left. + \frac{1}{r_m}(\cos 2\pi - \cos\omega t_{m-1})\right\}, \\ M_2 &= \frac{\beta k_2}{\omega}\left\{\frac{1}{r_{m_1}}(\cos\omega t_{m_1+1} - \cos 2\pi)\right. \\ &\quad + \frac{1}{r_{m_1+1}}(\cos\omega t_{m_1+2} - \cos\omega t_{m_1+1}) + \cdots \\ &\quad \left. + \frac{1}{r_n}(\cos\omega t_{a_{q'\max}} - \cos\omega t_n)\right\}, \end{aligned}\right\} \tag{64}$$

oder im Falle $$t_{a_{q'\max}} < T$$

$$M_1 = \frac{\beta k_2}{\omega}\left\{\frac{1}{r_1}(\cos\omega t_1 - \cos\omega t_{g_{q\max}}) + \frac{1}{r_2}(\cos\omega t_2 - \cos\omega t_1) + \cdots + \frac{1}{r_a}(\cos 2\pi - \cos\omega t_n)\right\},$$

$$M_2 = 0.$$

Mit einer „weiteren Annäherung“ wird (III a) zu

$$S_3 = \sqrt{2\frac{\varepsilon}{m}}\left\{A_3 - \frac{\mathcal{E}_g}{\sqrt{\mathcal{E}_g - 2E_g}}\right\} + M_1 + M_2. \tag{III a'}$$

Für die Größen $t_{g_{q\min}}$, $t_{g_{q\max}}$ usw. erhalten wir in leicht ersichtlicher Weise:

$$\left.\begin{aligned} \omega\tau_{1_{q\max}} &= \omega\tau_{1_{\text{XII}}} = \frac{\sqrt{\mathcal{E}_g}}{\sqrt{\mathcal{E}_{\text{XII}}}}\omega\tau_{1_O}, \quad \omega\tau_{1_{q\min}} = \frac{\sqrt{\mathcal{E}_g}}{\sqrt{\mathcal{E}_g + E_g\sin\omega t_{0_q}}}, \\ \omega t_{g_{q\max}} &= \omega t_{0_q} + \omega\tau_{1_{q\max}}, \qquad \omega t_{g_{q\min}} = \omega t_{0_q} + \omega\tau_{1_{q\min}}, \\ \omega\tau_{2_{q'\max}} &= \omega\tau_{2_{\text{XIII}}} = \frac{\sqrt{\mathcal{E}_g}}{\sqrt{\mathcal{E}_g - 2E_g}}\omega\tau_{2_O}, \\ \omega\tau_{2_{q\min}} &= \omega\tau_{2_{\text{XIV}}} = \frac{\sqrt{\mathcal{E}_g}}{\sqrt{\mathcal{E}_g + 2E_g\sin\omega t_{g_{q\min}}}}\omega\tau_{2_O}. \\ \omega t_{a_{q'\max}} &= \omega t_{g_{q\max}} + \omega\tau_{2_{q'\max}}, \quad \omega t_{a_{q\min}} = \omega t_{g_{q\min}} + \omega\tau_{2_{q\min}}. \end{aligned}\right\} \tag{65}$$

Wenn die Rechnung $$S_3 > 0 \tag{66}$$

ergibt, so folgt daraus $v_{u_q} > 0$, was unserer Annahme (w) widerspricht. Die Annahme kann also in diesem Falle nicht richtig sein. Es stellt also

$$S_3 > 0 \tag{III b}$$

eine genügende Bedingung dafür dar, daß das Elektron q die Anode mit endlicher Geschwindigkeit trifft.

Wie weiter unten die Zahlen der Tabelle 1 zeigen, ist die Bedingung $S_3 > 0$ für gewöhnliche Röhrendimensionen bei nicht zu großen α und β bis zu einer Austrittszeit t_{0_q}, welche später als der Augenblick $\frac{T}{2}$ liegt, unbedingt erfüllt.

Es bleibt uns also zu zeigen, daß die Elektronen, welche den Glühfaden später als $\frac{T}{2}$ verlassen, falls sie vor der Anode umkehren, auf dem Rückwege den Glühfaden mit endlicher Geschwindigkeit treffen.

Zu diesem Zwecke stellen wir zuerst eine Bedingung (IVb) auf, die dazu genügt, daß ein Elektron S, welches den Glühfaden zur Zeit $t_{0_S} > \frac{T}{2}$ verläßt und einen Umkehrpunkt dicht an der Anode hat, so daß $v_{a_S} = 0$ ist, den Glühfaden mit endlicher Geschwindigkeit erreicht. Die Rechnungen werden dabei ganz analog wie bei der Aufstellung von (Ib), (IIb) und (IIIb) geführt und liefern

$$v_{k_S} > S_4, \tag{IV}$$

$$S_4 = \sqrt{2\frac{\varepsilon}{m}}\left\{\frac{\mathcal{E}_g}{\sqrt{\mathcal{E}_g + 2E_g}} - \sqrt{\mathcal{E}_{xv}}\right\} + N \tag{IVa}$$

oder — „weitere Annäherung“ —

$$S_4 = \sqrt{2\frac{\varepsilon}{m}}\left\{\frac{\mathcal{E}_g}{\sqrt{\mathcal{E}_g + 2E_g}} - A_4\right\} + N, \tag{IVa'}$$

wo

$$\left.\begin{aligned} \mathcal{E}_{xv} &= \mathcal{E}_g + E_g \sin \omega t_{\bar{g}_{S\min}} \\ N &= \frac{k_2 \beta}{\omega}\left\{\frac{1}{r_a}(\cos\omega t_{a_{S\max}} - \cos\omega t_n)\right. \\ &+ \frac{1}{r_n}(\cos\omega t_n - \cos\omega t_{n-1}) + \cdots + \left.\frac{1}{r_m}(\cos\omega t_m - \cos\omega t_{\bar{g}_{S\min}})\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{67}$$

Hierin sind $t_m < t_{\bar{g}_{S\min}} < t_{m-1}$ und t_n, $t_{n-1}, \ldots, t_{m+1}$, t_m die Zeiten, zu welchen ein passend gewähltes Vergleichselektron die Punkte r_n, $r_{n-1}, \ldots, r_{m+1}$, r_m durchläuft.

Die Bedingung (IVb) lautet:

$$S_4 > 0. \tag{IVb}$$

Ferner betrachten wir ein Elektron w, welches den Glühfaden später als $T/2$ verläßt und einen Umkehrpunkt zwischen Gitter und Anode

hat, und verfahren folgendermaßen: Wir wählen einen bestimmten Punkt u_1 in der Entfernung r_{u_1} von der Achse des Glühfadens, die wir durch die Gleichung

$$\sqrt{\lg_e \frac{r_{u_1}}{r_g}} = \delta \sqrt{\lg_e \frac{r_a}{r_g}} \tag{68}$$

festlegen, was für die Rechnung bequem ist. Wir stellen die Beziehung

$$S_3' > 0 \tag{III_1 b}$$

auf, welche bedingt, daß unser Elektron w den Punkt u_1 mit endlicher Geschwindigkeit erreicht, daß also für dieses Elektron $r_{u_w} > r_{u_1}$ ist. Dann stellen wir eine weitere Ungleichung $S_4' > 0$ auf, welche bedingt, daß das Elektron w, falls gleichzeitig (III b) erfüllt ist, den Glühfaden mit endlicher Geschwindigkeit erreicht.

Ungleichung (III_1 b) wird auf demselben Wege wie (III b) erhalten, wobei zu berücksichtigen ist, daß das Potential des Punktes u_1 durch den Ausdruck

$$e_{u_1} = e_g - \frac{(e_g - e_a) \lg_e \frac{r_{u_1}}{r_g}}{\lg_e \frac{r_a}{r_g}} = e_g - \delta^2 (e_g - e_a) \tag{69}$$

gegeben wird. Ein Elektron, welches sich im konstanten Felde $e_g = \mathcal{E}_c$, $e_a = 0$ bewegt, hat zwischen Gitter und Punkt u_1 den Spannungsabfall

$$e_g - e_{u_1} = \delta^2 \mathcal{E}_c$$

zu durchlaufen. Demnach erhalten wir:

$$v_{u_{1w}} > S_3', \tag{III_1}$$

$$S_3' = \sqrt{2 \frac{\varepsilon}{m}} \left\{ \sqrt{\mathcal{E}_{XVI}} - \frac{\mathcal{E}_g}{\sqrt{\mathcal{E}_g - 2 E_g}} \delta \right\} + M_1' + M_2', \tag{III_1 a}$$

wo $\mathcal{E}_{XVI} = \mathcal{E}_g + E_g \sin \omega t_{g_{w\max}}$.

$$M_1' = \frac{k_2 \beta}{\omega} \left\{ \frac{1}{r_1'} (\cos \omega t_1 - \cos \omega t_{g_{w\max}}) \right.$$
$$\left. + \frac{1}{r_2'} (\cos \omega t_2 - \cos \omega t_1) + \cdots + \frac{1}{r_m'} (\cos 2\pi - \cos \omega t_{m-1}) \right\} \tag{70}$$

und $t_1, t_2, \ldots, t_{m-1}, t_m$ die Zeiten bedeuten, zu welchen ein Vergleichselektron XVII, Feld $e_g = \mathcal{E}_{XVII} = \mathcal{E}_g + 2 E_g (\sin \omega t_{u_w})_{\max}$, $e_a = 0$, die zwischen Gitter und u_1 liegenden Punkte $r_1', r_2', \ldots, r_{m-1}', r_m'$ durchläuft,

$$M_2' = \frac{\beta k_2}{\omega} \left\{ \frac{1}{r_{m_1}'} (\cos \omega t_{m_1+1} - \cos 2\pi) \right.$$
$$\left. + \frac{1}{r_{m_1+1}'} (\cos \omega t_{m_1+2} - \cos \omega t_{m_1+1}) + \cdots + \frac{1}{r_n'} (\cos \omega t_{u_{1w\max}} - \cos \omega t_n) \right\}, \tag{71}$$

wo $t_{m_1+1}, t_{m_1+2}, \ldots, t_{n-1}, t_n$ und $r'_{m_1}, r'_{m_1+1}, \ldots, r'_n$ sich auf das Vergleichselektron XIX, $e_g = E_{\mathrm{XIX}} = (\mathcal{E}_g - 2E_g)$, $e_a = 0$, $t_{g_{\mathrm{XIX}}} = t_{g_w}$, $v_{u_1} = 0$, beziehen *. In „weiterer Annäherung" ersetzen wir (III_1a) durch

$$S'_3 = \sqrt{2\frac{\varepsilon}{m}}\left\{A_3 - \frac{\mathcal{E}_g}{\sqrt{\mathcal{E}_g - 2E_g}}\delta\right\} + M_1 + M_2. \qquad (\mathrm{III}_1\mathrm{a}')$$

Bei der Ableitung der Ungleichung (IV_1) aus der Beziehung

$$v_{k_w} = v_{u g_w} - v_{g k_w} \qquad (72)$$

vergleichen wir in erster Linie die Bewegung unseres Elektrons w (Umkehrpunkt zwischen u_1 und Anode, so daß $r_u > r_{u_1}$ ist) mit der Bewegung eines sich in demselben veränderlichen Felde bewegenden Elektrons w', welches seine Bewegung mit der Geschwindigkeit Null vom Umkehrungspunkt u_1 anfängt und das Gitter zur selben Zeit $t_{\bar{g}_w}$ wie das Elektron w durchquert. Wir stellen fest, daß

$$v_{u_1 g_{w'}} < v_{u g_w} \qquad (73)$$

ist.

Weiter folgt ganz analog wie bei der Aufstellung der früheren Ungleichungen:

$$v_{u_1 g_{w'}} = k_2 \int_{t_{u_1 w'}}^{t_{\bar{g}_{w'}}} \frac{dt}{r_{w'}} + \beta k_3 \int_{t_{u_1 w'}}^{t_{\bar{g}_{w'}}} \frac{\sin \omega t}{r_{w'}}\, dt \qquad (74)$$

und bei Benutzung des Vergleichselektrons XX — Feld

$$e_g = \mathcal{E}_{\mathrm{XX}} = \mathcal{E}_g + 2E_g,\ e_a = 0;\quad t_{\bar{g}_{\mathrm{XX}}} = t_{\bar{g}_w};$$
$$r_{w'} < r_{\mathrm{XX}},\quad \tau_{3_{w'}} > \tau_{3_{\mathrm{XX}}}.$$

$$k_2 \int_{u_1 w'}^{t_{\bar{g}_{w'}}} \frac{dt}{r_{w'}} > \frac{k_2}{k_{\mathrm{XX}}} v_{u_1 g_{\mathrm{XX}}} = \frac{\mathcal{E}_g}{\sqrt{\mathcal{E}_g + 2E_g}}\delta\sqrt{2\frac{\varepsilon}{m}}. \qquad (75)$$

$$\beta k_2 \int_{t_{u_1 w'}}^{t_{g_{w'}}} \frac{\sin \omega t}{r_{w'}}\, dt > \frac{k_3 \beta}{\omega}\left\{\frac{1}{r_{u_1}}\left(\cos\omega t_{u_1 w'\,\max} - \cos\omega t_n\right)\right.$$

$$\left. + \frac{1}{r'_n}\left(\cos\omega t_n - \cos\omega t_{n-1}\right) + \cdots + \frac{1}{r'_m}\left(\cos\omega t_m - \cos\omega t_{\bar{g}_{w'}\,\min}\right)\right| = N. \qquad (76)$$

$$v_{g k_w} > \sqrt{2\frac{\varepsilon}{m}} \cdot \sqrt{\mathcal{E}_{\mathrm{XXI}}},\quad \text{wo}\quad \mathcal{E}_{\mathrm{XXI}} = \mathcal{E}_g + E_g \sin \omega t_{\bar{g}_{w'}\,\min} \qquad (77)$$

---

* $\omega \tau_{2\mathrm{XIX}} = \dfrac{\omega \tau_{20}}{\sqrt{\mathcal{E}_g - 2E_g}} \dfrac{g(x)}{\delta \cdot g(x')}$, wo $x = \sqrt{\lg_e \dfrac{r_a}{r_g}}$, $x' = \delta\sqrt{\lg_e \dfrac{r_a}{r_g}}$.

und schließlich

$$v_{k_w} > S_4'. \tag{IV$_1$}$$

$$S_4' = \sqrt{2\frac{\varepsilon}{m}}\left\{\frac{\mathcal{E}_g}{\sqrt{\mathcal{E}_g + 2E_g}}\delta - \sqrt{\mathcal{E}_{\text{XXI}}}\right\} + N \tag{IV$_1$a}$$

oder in „weiterer Annäherung“:

$$S_4' = \sqrt{2\frac{\varepsilon}{m}}\left\{\frac{\mathcal{E}_g}{\sqrt{\mathcal{E}_g + 2E_g}}\delta - A_4\right\} + N. \tag{IV$_1$a'}$$

Die genügende Bedingung, daß unser Elektron w den Glühfaden mit endlicher Geschwindigkeit erreicht, lautet:

$$S_3' > 0, \qquad S_4 > 0. \tag{IV$_1$b}$$

Bevor wir zu der Auswertung der Ausdrücke (Ia), (IIa), (IIIa) usw. in einzelnen Fällen übergehen, wollen wir noch folgende allgemeinere Bemerkungen machen.

1. Wenn eine der Größen S einer Ungleichung

$$\left.\begin{aligned} S &< 0 \\ S &> 0 \end{aligned}\right\} \quad \text{oder} \tag{78}$$

bei einer gegebenen Gitterspannung $\mathcal{E}_g$ genügt, so genügt sie derselben Ungleichung auch bei jeder anderen Gitterspannung, falls nur die Röhrendimensionen und die Verhältnisse $\frac{E_g}{\mathcal{E}_g}, \frac{E_a}{\mathcal{E}_g}$ dieselben bleiben. Denn wie eine einfache Betrachtung zeigt, wird beim Ersetzen von $\mathcal{E}_g$ durch $n \cdot \mathcal{E}_g$ jedes Glied in dem betreffenden Ausdruck für S mit demselben Faktor $\sqrt{n}$ multipliziert. (Es ist nämlich k_3 proportional n und ω proportional $\sqrt{n}$; außerdem werden in beiden Fällen dieselben Minimal- und Maximalwerte $\omega t_{g_{\min}}$, $\omega t_{g_{\max}}$ usw. erhalten.)

2 Wenn eine der Ungleichungen (78) bei gegebenen Röhrendimensionen gültig ist, so bleibt sie auch gültig, wenn r_k, r_g und r_a alle in gleichem Maße vergrößert oder verkleinert werden (wenn also nur die Verhältnisse $\frac{r_g}{r_k}, \frac{r_a}{r_g}$ konstant bleiben). Dabei müssen auch alle $r_1, r_2, r_3, \ldots, r_g$ so gewählt werden, daß die Verhältnisse $\frac{r_1}{r_g}, \frac{r_2}{r_g}$ usw. die früheren bleiben. Es werden nämlich bei einer n-fachen Vergrößerung aller r alle t n-mal größer, ω wird aber n-mal kleiner, alle Glieder von S behalten ihren ursprünglichen Wert.

Wir sehen also, daß die Gültigkeit unserer Bedingungen (Ib), (IIb), (IIIb), (IVb) und (IV$_1$b) in einem speziellen Falle uns einen Beweis für

die Aussonderung einer gewissen Gruppe von Elektronen durch das Sitzenbleiben der anderen an der Anode und an dem Glühfaden gleich in einer großen Fülle von anderen Fällen gibt. Andererseits müssen wir nicht vergessen, daß unsere Ungleichungen nur genügende, aber nicht notwendige Bedingungen darstellen, daß also in Wirklichkeit die Aussonderung der Elektronen in einem stärkeren Maße, als die Ungleichungen anzugeben imstande sind, erfolgt und auch noch in solchen Fällen vorkommt, wo die Ungleichungen gänzlich versagen. Letzteres ist besonders in Hinsicht auf die Werte der Parameter α und β wichtig. Denn das Einsetzen größerer Werte für α und β führt zu einer raschen Erweiterung der Differenz zwischen den Maximal- und Minimalwerten $\omega t_{g_{max}}$, $\omega t_{g_{min}}$ usw., was die Anwendung der Ungleichungen bald unmöglich macht.

Tabelle 1 enthält die Werte, welche sich für S_1, S_2, S_3, S_4, S_3', S_4' bei gewöhnlichen Röhrendimensionen und bei $\mathcal{E}_g = 100$ Volt, $\mathcal{E}_a = 0$, $E_g = 1$ Volt, also bei $\alpha = 0{,}01$, $\beta = 0{,}02$ für verschiedene Austrittszeiten der Elektronen ergeben. Die Zahlen ohne Sternchen geben die nach den einfacheren Ausdrücken ohne Anwendung der „weiteren Annäherungen" berechneten Werte der S an. Mit Sternchen sind die Zahlen versehen, die auf Grund der (18′) analogen Ausdrücke ausgerechnet sind; dabei gibt die kleine Zahl neben dem Sternchen die Zahl der Teilstrecken an, in die der Weg Gitter–Glühfaden, oder umgekehrt, geteilt worden ist*.

Nach den oben gemachten Auseinandersetzungen sind die in Tabelle 1 zusammengestellten Resultate als Beweis dafür zu betrachten, daß im Falle $\mathcal{E}_a = 0$ ein Teil der den Glühfaden verlassenden Elektronen infolge des veränderlichen Röhrenfeldes an der Anode sowie auch am Gitter sitzen bleibt, während ein anderer Teil mehrmals um das Gitter herumpendelt. Wir können dieses Resultat aber auch auf den Fall einer negativen Spannung der Anode ausdehnen.

Wir wollen zu diesem Zweck als Röhre A eine Röhre bezeichnen, für die das Verhältnis r_a/r_g einem der in Tabelle 1 vorkommenden Werte, z. B. 2, entspricht, und wir wollen den Fall einer Röhre B ins Auge fassen, welche dieselben r_k und r_g, aber ein größeres r_a als die Röhre A hat, wobei aber die negative Spannung der Anode $\mathcal{E}_{a_B}$ so gewählt ist daß der Halbmesser der Oberfläche konstanten Potentials Null dem Halb-

* Die Anwendung verschiedener Näherungsstufen ist durch Zeitersparnis vorgeschrieben. Eine „einfache" Berechnung erfordert ungefähr eine 20mal kürzere Zeit als die entsprechende numerische Integration. Eine Berechnung mit vier bis fünf Teilstrecken zwischen r_k und r_g erfordert die doppelte Zeit gegenüber einer „einfachen" Berechnung.

Tabelle 1.

Um die aus (I a), (II a) usw. folgenden S-Werte in cm/sec zu erhalten, sind die Zahlen dieser Tabelle mit 10^7 zu multiplizieren.

$$\mathcal{E}_g = 100\,\text{Volt};\quad E_g = E_a = 1\,\text{Volt};\quad \alpha = 0{,}01;\quad \beta = 0{,}02;\quad \frac{r_g}{r_k} = \frac{310}{6}.$$

$\frac{r_a}{r_g} = 2$			$\frac{r_a}{r_g} = 3$			$\frac{r_a}{r_g} = 4$		
ωt_0	S_1	S_2	ωt_0	S_1	S_2	ωt_0	S_1	S_2
0^0	$-0{,}007$ —	$+0{,}094$ $-0{,}055^{*}{}_4$	$+0^0$	$-0{,}088$	—	0^0	$-0{,}082$ —	$+0{,}084$ $-0{,}011^{*}{}_7$
$+10^0$	$+0{,}097$ $-0{,}058^{*}{}_5$	$+0{,}010$ $-0{,}073^{*}{}_5$	$+10^0$	$-0{,}016$ —	$+0{,}007$ $-0{,}052^{*}{}_2$	$+10^0$	$-0{,}033$ —	$+0{,}037$ $-0{,}041^{*}{}_5$
$+15^0$	$+0{,}160$ $+0{,}023^{*}{}_6$	— —	$+15^0$	$+0{,}024$ $-0{,}077^{*}{}_4$	$-0{,}024$ —	$+16^0$	$-0{,}011$ —	$+0{,}008$ $-0{,}059^{*}{}_2$
ωt_0	S_3	S_4	ωt_0	S_3	S_4	ωt_0	S_3	S_4
180^0	$-0{,}013$ $+0{,}106^{*}{}_2$	— —	180^0	$+0{,}065$	—	180^0	$+0{,}070$	—
190^0	$-0{,}117$ $+0{,}040^{*}{}_5$	$+0{,}095$ —	190^0	$-0{,}002$ $+0{,}081^{*}{}_2$	— —	190^0	$+0{,}017$	—
200^0	< 0	$+0{,}129$	200^0	$-0{,}090$ $+0{,}011^{*}{}_5$	$+0{,}128$ —	200^0	$-0{,}045$ $+0{,}016^{*}{}_3$	$+0{,}096$ —
—	—	—	210^0	< 0	$+0{,}129$	205^0	< 0	$+0{,}092$
ωt_0	S'_3	S'_4	ωt_0	S'_3	S'_4	ωt_0	S'_3	S'_4
210^0 $\delta = 0{,}995$	$-0{,}060$ $+0{,}029^{*}{}_6$	$-0{,}159$ $+0{,}062^{*}{}_5$	210^0 $\delta = 0{,}997$	$-0{,}010$ $+0{,}043^{*}{}_2$	$-0{,}075$ $+0{,}032^{*}{}_3$	210^0 $\delta = 0{,}998$	$-0{,}002$ $+0{,}046^{*}{}_2$	$-0{,}078$ $+0{,}011^{*}{}_6$

messer r_{a_A} der Anode der Röhre A gleich ist. Dann ist das Feld in der Röhre B zwischen Gitter und Fläche $r = r_{a_A}$ genau dasselbe wie in der Röhre A zwischen Gitter und Anode. Die Bewegung eines Elektrons, welches in der Röhre B einen Umkehrungspunkt $r_u < r_{a_A}$ erreicht, kann sich nicht im mindesten von der Bewegung eines Elektrons in der Röhre A unterscheiden, wenn beide Elektronen den Glühfaden zur selben Zeit t_0 (im Vergleich zu dem Anfang einer Schwingungsperiode) verlassen. Wenn bei gegebenem t_0 ein Elektron in A den Glühfaden auf dem Rückwege mit endlicher Geschwindigkeit erreicht, so tritt dies für das entsprechende Elektron auch im Falle der Röhre B ein. Dadurch ist die Aussonderung von Elektronen bei gewöhnlichen Röhrendimensionen durch Aufprallen auf den Glühfaden und folglich das Entstehen einer Ungleichmäßigkeit in der „Elektronenfontäne" auch für den Fall $\mathcal{E}_a < 0$ und für das Fehlen eines Anodenstromes bewiesen.

Um genauer die Frage beantworten zu können, ob auch bei größeren Schwingungsamplituden derselbe Prozeß der Elektronenauslesung bestehen bleibt, und um genauere Einsicht über die Austrittszeiten der mehrmals um das Gitter herumpendelnden Elektronen zu gewinnen, habe ich die S. 401 erwähnte numerische Integration der Gleichungen (1a) und (1b) für den Fall einer Röhre $r_k = 0{,}006$ cm, $r_g = 0{,}31$ cm, $r_a = 0{,}8$ cm* für $\mathcal{E}_g = 100$ Volt, $\mathcal{E}_a = 0$, $E_g = E_a = 10$ Volt und für sechs verschiedene Austrittszeiten der Elektronen:

$$\omega t_0 = -80^0, -60^0, -40^0; +40^0, +60^0, +80^0$$

ausgeführt.

Die Resultate dieser Rechnung sind durch die Kurven der Fig. 2 dargestellt. Die dickeren Kurven geben die Abhängigkeit der Koordinate r von der Zeit an; die dünneren die Geschwindigkeitswerte** Die Zahlen an der Abszissenachse geben die Werte von ωt in Grad an. Als Wellenlänge λ und Kreisfrequenz ω sind die sich nach den Formeln von Scheibe bei konstanter Gitter- und Anodenspannung $\mathcal{E}_g = 100$ Volt, $\mathcal{E}_a = 0$ ergebenden Werte angenommen. Die Wirkung der im Raume befindlichen Elektronen, sowie der Austrittsgeschwindigkeiten ist nicht in Rechnung gezogen.

Die Kurven der Fig. 2 zeigen, daß die Auslesung der Elektronen auch bei solch hohen $E_g/\mathcal{E}_g$ wie $\alpha = 0{,}1$ bestehen bleibt, und daß im

* Diese Dimensionen entsprechen der Röhre N 42 in der Arbeit von N. Kapzov und S. Gwosdower, ZS. f. Phys. **45**, 114, 1927.

** Letztere in willkürlichen Einheiten. Die obere gestrichelte horizontale Gerade entspricht einer Geschwindigkeit von 100 äquivalenten Volt.

berechneten Spezialfalle um das Gitter Elektronen mehrmals herumpendeln, die den Glühfaden zwischen den Zeiten $\omega t_0 \approx -70^0$ und $\omega t_0 \approx +70^0$ verlassen; alle anderen Elektronen erreichen entweder die Anode oder den Glühfaden mit endlicher Geschwindigkeit*.

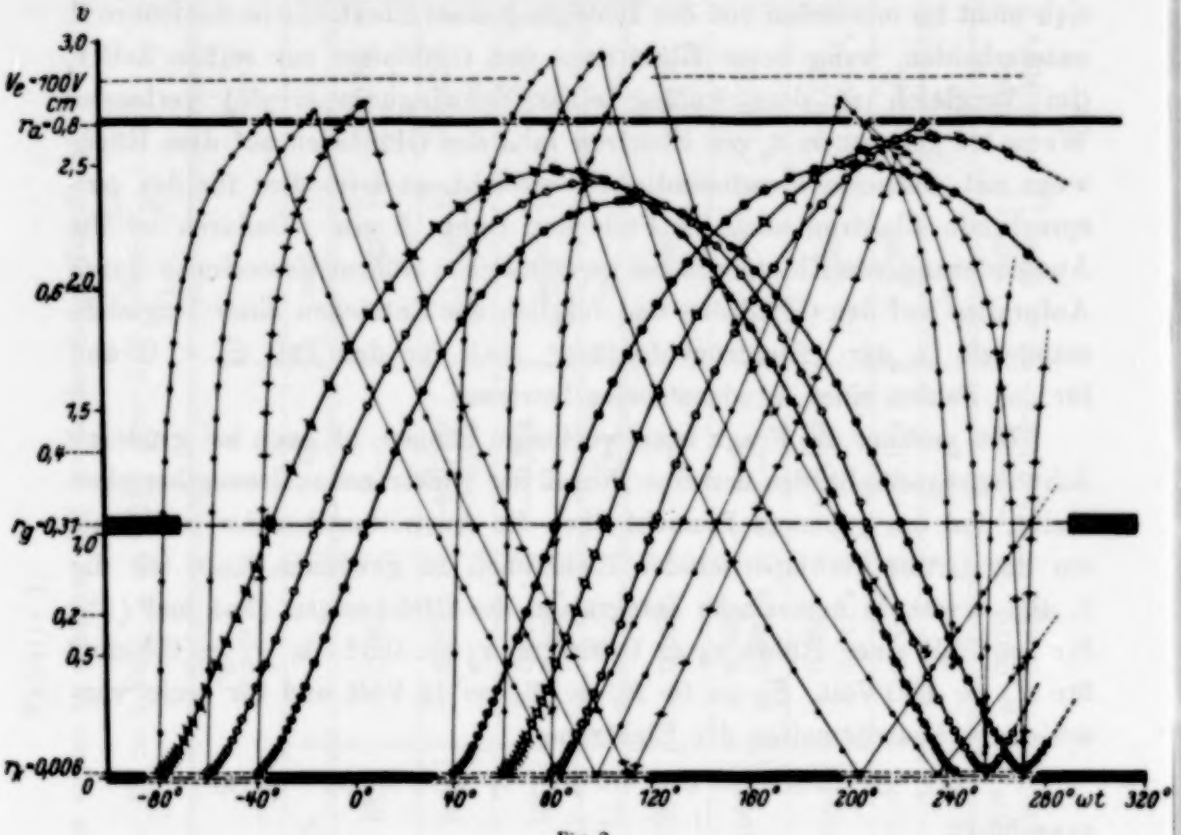


Fig. 2

Aus den Kurven der Fig. 2 ist weiter noch zu entnehmen, daß die Periode der Bewegung eines Elektrons bei veränderlicher Gitter- und Anodenspannung sich wesentlich von den nach Scheibe für konstante

* Diese in äquivalenten Volt ausgedrückten Geschwindigkeiten v_a und v_k sind für die Elektronen, für welche die Rechnung ausgeführt worden ist, folgende: $\omega t_0 = -80^0$, $V_{e_k} = 2{,}475$ Volt; $\omega t_0 = +80^0$, $V_{e_a} = 2{,}986$ Volt.

Die Koordinaten der Umkehrungspunkte sind:

ωt_0	r_u cm	r_u^- cm
-80^0	0,7447	—
-60	0,7283	0,006 546
-40	0,7057	0,008 382
$+40$	0,7509	—
$+60$	0,7830	—

Gitter- und Anodenspannung berechneten Werten unterscheidet. Es könnte durch weitere Rechnungen bei Abänderung von ω gesucht werden, welche Schwingungsperiode dieselbe ihr gleiche Periode der Bewegung der Elektronen hervorruft; es könnten wahrscheinlich durch numerische Integration bei Variieren der anderen Parameter der Gleichungen (1a) und (1b) einige Schlüsse über das Aufschaukeln der Schwingungen, den Wert der stabilen Schwingungsamplituden usw. gezogen werden. Bei der enormen Zeit, die für die numerische Integration aber gebraucht wird, erscheint es nicht lohnend, die Lösung der Aufgabe auf diesem Wege in dieser unvollständigen Form — weil ohne Berücksichtigung der Raumladungen und Anfangsgeschwindigkeiten — vorzunehmen*.

Deshalb begnügen wir uns, die Resultate dieser Arbeit zusammenfassend festzustellen:

1. Die für einen speziellen Fall ausgeführte, durch die Kurven der Fig. 2 veranschaulichte numerische Integration der Bewegungsgleichungen eines Elektrons und die alle gewöhnlichen Röhrendimensionen umfassenden Ergebnisse der Tabelle 1 liefern den Beweis, daß die veränderlichen Gitter- und Anodenpotentiale die Ursache der Bildung einer zeitlichen Ungleichmäßigkeit des Elektronenstromes zwischen Glühfaden, Gitter und Anode sind, einer Ungleichmäßigkeit, die dazu genügt, das Entstehen der Schwingungen auf die von Barkhausen und Kurz vorgeschlagene Weise zu erklären.

2. Diese Erklärungsweise bleibt auch im Falle einer stark negativen Anode bestehen, da auch in diesem Falle eine Auslesung der Elektronen durch Sitzenbleiben eines Teiles von ihnen am Glühfaden stattfindet.

3. Im Falle $\mathcal{E}_a = 0$ schließt das Zeitintervall, in welchem Elektronen, die mehrmals um das Gitter herumpendeln, aus dem Glühfaden austreten, den Moment $t = 0$ (Anfang einer Schwingungsperiode der Gitterspannung) ein und erstreckt sich in dem hier speziell berechneten Falle von $t_0 > -\frac{T}{4}$ bis zu $t_0 < \frac{T}{4}$. Dies Zeitintervall ist also kleiner als $T/2$.

Moskau, Physikal. Inst. der I. Staatl. Universität, 22. April 1928.

---

* Eine Erforschung der Bewegung der Elektronen mit Berücksichtigung aller auf diese Bewegung einwirkenden Ursachen, wie sie z. B. von O. Emersleben, Ann. d. Phys. 82, 713, 1927, angefangen ist, erscheint desto mehr erwünscht und für die Aufstellung einer vollendeten Theorie der Schwingungen nach Barkhausen und Kurz unentbehrlich.

Über die Banden der dritten positiven Stickstoffgruppe.

Von **R. Schmid** in Budapest*.

(Eingegangen am 2. Mai 1928.)

Das Spektrum einiger NO-γ-Banden wird aufgenommen und analysiert.

M. Guillery** hat in einer schönen Arbeit die Banden (0, 2), (0, 3), (0, 4), (1, 4) dieses Systems ausgemessen und auf Grund der gefundenen Kombinationsbeziehungen die Feinstruktur der Banden durch die Formeln

$$\begin{aligned}
P_i(m) &= \nu_0 + F(m^*) \quad - f_i(m^*+1) = \nu_0 + B(m-\tfrac{1}{2})^2 - b_i(m+1)^2,\\
Q_i(m) &= \nu_0 + F(m^*) \quad - f_i(m^*) \quad = \nu_0 + B(m-\tfrac{1}{2})^2 - b_i m^2,\\
P_i'(m) &= \nu_0 + F(m^*-1) - f_i(m^*) \quad = \nu_0 + B(m-\tfrac{1}{2})^2 - b_i m^2,\\
R_i(m) &= \nu_0 + F(m^*) \quad - f_i(m^*-1) = \nu_0 + B(m-\tfrac{1}{2})^2 - b_i(m-1)^2,\\
Q_i'(m) &= \nu_0 + F(m^*-1) - f_i(m^*-1) = \nu_0 + B(m-\tfrac{1}{2})^2 - b_i(m-1)^2,\\
R_i'(m) &= \nu_0 + F(m^*-1) - f_i(m^*-2) = \nu_0 + B(m-\tfrac{1}{2})^2 - b_i(m-2)^2,
\end{aligned}$$

(Anfangszustand: $m^* = m - \frac{1}{2}$, Endzustand: $m^* = m$)

dargestellt. Vorliegende Arbeit bringt in Ergänzung hierzu die Ausmessung und Einordnung der Linien der Banden

(0, 0), (0, 1), (1, 0), (1, 1), (2, 3), (3, 4),

sowie die Vervollständigung der Zweige der schon von Guillery ausgemessenen Bande (0, 2) von $m = 40$ bis etwa $m = 70$.

Die Aufnahmen wurden mit einem Hilgerschen E 1-Quarzspektrographen gemacht. Es entfielen auf 1 mm auf den Platten 2,68 Å bei etwa 2470 Å und 1,94 Å bei 2268 Å. Als Lichtquellen wurden 8 bis 15 mm weite Quarzröhren benutzt, durch die bei geringem Druck — etwa 4 bis 6 mm Hg — dauernd Luft gesaugt wurde. Die Entladung erfolgte zwischen Platinelektroden bei etwa 6000 Volt Gleichspannung und 150 bis 200 mA Stromstärke. Die Expositionszeit betrug bei 0,01 bis 0,005 mm Spaltbreite 15 bis 20 Minuten. Die Ausmessung der Platten erfolgte auf einem Abbeschen Komparator von C. Zeiss. Die Wellenlängenmessung wurde mit Hilfe des Eisenspektrums ausgeführt, das neben die Banden photographiert wurde. Die Wellenlängen der Eisenlinien bis 2250,8 Å stammen von Kayser, darunter, bis 2130 Å, habe ich die im Hilgerlaboratorium bestimmten Werte benutzt. Die Wellenlänge einer jeden

---

* Vorgelegt der III. Kl. d. Ung. Akad. d. Wiss. in der Sitzung vom 23. April 1928.

** M. Guillery, ZS. f. Phys. **42**, 121, 1927.

Bandenlinie wurde in bezug auf mehrere Eisenlinien bestimmt. Die maximale Abweichung dieser Werte untereinander betrug 0,03 Å. Die Wellenlängen wurden dann in der üblichen Weise mit Hilfe der Kayserschen Tabellen auf Wellenzahlen umgerechnet.

Die Wellenlängen und die dazugehörigen Wellenzahlen der Bandenlinien nach Zweigen geordnet und mit der Laufzahl m versehen, finden sich in den Tabellen 1a bis 7. Tabelle 1a und 1b bringen die Fortsetzung der schon von M. Guillery bis $m = 45$ ausgemessenen Zweige der Bande (0, 2) bis etwa $m = 70$. Bei den Banden, deren Schwingungsquantenzahl nicht $n' = 0$ ist, konnten nur die intensiven Zweige R_1, Q_1, R_2, Q_2 gemessen werden.

Aus den Wellenzahlen wurden dann die Termdifferenzen

$$\begin{aligned} \Delta F(m) = R_1(m+1) - Q_1(m) &= Q_1(m+1) - P_1(m) \\ &= R_1'(m+1) - R_1(m), \\ = R_2(m+1) - Q_2(m) &= Q_2(m+1) - P_2(m) \\ &= R_2'(m+1) - R_2(m) \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} \Delta f_1(m) = R_1(m+1) - Q_1(m+1) &= Q_1(m) - P_1(m) \\ &= R_1'(m+2) - R_1(m+2), \\ \Delta f_2(m) = R_2(m+1) - Q_2(m+1) &= Q_2(m) - P_2(m) \\ &= R_2'(m+2) - R_2(m+2) \end{aligned}$$

gebildet. Diese Werte sind in den Tabellen 8a bis 9b zusammengestellt. Zum Vergleich ist je eine Reihe der von M. Guillery bestimmten Werte herangezogen und mit G bezeichnet.

Setzt man

$$F(m^*) = B\,m^{*2} \quad \text{und} \quad f_{1,2}(m^*) = b_{1,2}\,m^{*2},$$

was der Annahme entspricht, daß die Termdifferenzen ΔF_1 bzw. Δf_1 und Δf_2, als Funktionen der Rotationsquantenzahl m^* bzw. der Laufzahl m aufgetragen, durch eine Gerade dargestellt werden können, so wird deren Neigung zur m-Achse durch $2B$ bzw. $2b_{1,2}$ gemessen, und diese Konstanten können daraus bestimmt werden. Nun zeigen aber die Funktionen $\Delta F(m)$, $\Delta f_{1,2}(m)$ systematische Abweichungen von der Geraden, indem sie, von der m-Achse gesehen, schwach konkav sind. Um die Werte der Konstanten B bzw. $b_{1,2}$, die auf Grund der Tabellen 8a bis 9b für den Anfangszustand $n' = 0, 1, 2, 3$ und für den Endzustand $n'' = 0, 1, 3, 4$ bestimmt werden können, mit den von M. Guillery ermittelten Werten dieser Konstanten vergleichen zu können, habe ich zur Bestimmung von B und $b_{1,2}$ die Termdifferenzen ΔF und $\Delta f_{1,2}$ nur bis $m = 44$ herangezogen, wie dies auch bei Fräulein Guillery der Fall zu sein scheint.

Tabelle 1a.

Bande (0, 2). $\lambda = 2477$.

m	R_1 (m)			Q_1 (m)			P_1 (m)			R'_1 (m)			m
	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	
1 bis 29	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1 bis 29
30	—	—	—	—	—	—	2470,16	40 471,0 G	—	—	—	—	30
31	—	—	—	—	—	—	—	40 484,4	13,8	—	—	—	31
32	—	—	—	—	—	—	—	40 498,2	14,3	—	—	—	32
33	—	—	—	—	—	—	—	40 512,5	15,7	—	—	—	33
34	—	—	—	—	—	—	—	40 528,2	16,7	—	—	—	34
35	—	—	—	—	—	—	—	40 544,9	16,9	—	—	—	35
36	—	—	—	—	—	—	—	40 561,8	17,3	—	—	—	36
37	—	—	—	—	—	—	—	40 579,1	17,1	—	—	—	37
38	—	—	—	—	—	—	—	40 596,2	18,8	—	—	—	38
39	—	—	—	—	—	—	—	40 615,0	20,1	2438,35	40 998,9 G	—	39
40	—	—	—	—	—	—	—	40 635,1	19,9	2436,62	41 028,0	29,5	40
41	—	—	—	—	—	—	—	40 655,0	20,3	2434,87	41 057,5	29,9	41
42	—	—	—	—	—	—	—	40 675,3	21,3	2433,10	41 087,4	30,7	42
43	—	—	—	—	—	—	—	40 696,6	21,6	2431,28	41 118,1	31,0	43
44	2437,68	41 010,2 G	—	—	—	—	—	40 718,2	23,4	2429,45	41 149,1	31,3	44
45	2436,03	41 038,0	30,0	—	—	—	—	40 741,6	23,1	2427,60	41 180,4	33,7	45
46	2434,25	41 068,0	29,7	—	—	—	—	40 764,7	22,7	2425,62	41 214,1	33,3	46
47	2432,49	41 097,7	30,9	—	—	—	—	40 787,4	24,8	2423,66	41 247,4	33,7	47
48	2430,65	41 128,8	31,0	2439,94	40 972,2 G	—	—	40 812,2	26,4	2421,68	41 281,1	35,5	48

47	2432,49	41 097,7	30,9	—	—	—	—	40 787,4	24,8	2423,66	41 247,4	33,7	47
48	2430,65	41 128,8	31,0	2439,94	40 972,2 G	—	—	40 812,2	26,4	2421,68	41 281,1	35,5	48
49	2428,82	41 159,8	31,0	2438,23	41 000,9	—	—	40 838,6	26,4	2419,60	41 316,6	35,5	49
50	2426,98	41 190,9	31,1	2436,54	41 029,4	28,5	—	40 863,8	25,2	2417,51	41 352,3	35,7	50
51	2425,00	41 224,6	33,7	2434,78	41 059,0	29,6	—	40 889,9	26,1	2415,40	41 388,4	36,1	51
52	2423,07	41 257,4	32,8	2433,00	41 089,1	30,1	—	40 917,9	28,0	2413,25	41 425,3	36,9	52
53	2421,02	41 292,4	35,0	2431,14	41 120,5	31,4	—	40 945,2	27,3	2410,96	41 464,6	39,3	53
54	2418,99	41 327,0	34,6	2429,33	41 151,1	30,6	—	40 972,2	27,0	2408,86	41 500,8	36,2	54
55	2416,87	41 363,3	36,3	2427,45	41 183,0	31,9	—	41 000,9	28,7	2406,66	41 538,7	37,9	55
56	2414,77	41 399,2	35,9	2425,53	41 215,6	32,6	—	41 029,4	28,5	2404,41	41 577,6	38,9	56
57	2412,65	41 435,4	36,2	2423,56	41 249,1	33,5	2434,61	41 061,9	32,5	2402,08	41 617,9	40,3	57
58	2410,45	41 473,4	38,0	2421,52	41 283,7	34,6	2432,73	41 093,1	31,2	2399,77	41 658,0	40,1	58
59	2408,25	41 511,3	37,9	2419,48	41 318,6	34,9	2430,88	41 124,8	31,7	2397,41	41 699,0	41,0	59
60	2406,01	41 549,9	38,6	2417,41	41 354,0	35,4	2428,99	41 156,9	32,1	2395,02	41 740,8	41,8	60
61	2403,78	41 588,5	38,6	2415,20	41 391,9	37,9	2426,98	41 190,9	34,0	2392,59	41 783,0	42,2	61
62	2401,47	41 628,5	40,0	2413,07	41 428,4	36,5	2425,00	41 224,6	33,7	2390,16	41 825,4	42,4	62
63	2399,14	41 668,9	40,4	2410,96	41 464,6	36,2	2423,07	41 257,4	32,8	2387,63	41 869,8	44,4	63
64	2396,77	41 710,1	41,2	2408,76	41 502,5	37,9	2421,02	41 292,4	35,0	2385,17	41 912,9	43,1	64
65	2394,38	41 751,7	41,6	2406,48	41 541,8	39,3	2418,99	41 327,0	34,6	2382,59	41 958,3	45,4	65
66	2391,96	41 794,0	42,3	2404,25	41 580,4	38,6	2416,87	41 363,3	36,3	2380,06	42 002,9	44,6	66
67	2389,49	41 837,2	43,2	2401,85	41 621,9	39,5	2414,60	41 402,1	38,8	2377,42	42 049,6	46,7	67
68	2387,01	41 880,6	43,4	2399,56	41 661,6	39,7	2412,44	41 439,2	37,1	2374,77	42 096,6	47,0	68
69	2384,48	41 925,1	44,5	2397,25	41 701,8	40,2	2410,23	41 477,2	38,0	2372,12	42 143,5	46,9	69
70	2381,91	41 970,3	45,2	2394,77	41 744,9	43,1	—	—	—	—	—	—	70
71	2379,34	42 015,6	45,3	2392,34	41 787,3	42,4	—	—	—	—	—	—	71
72	—	—	—	2389,87	41 830,5	43,2	—	—	—	—	—	—	72
73	—	—	—	2387,26	41 876,3	45,8	—	—	—	—	—	—	73
74	—	—	—	2384,70	41 921,2	44,9	—	—	—	—	—	—	74
75	—	—	—	2382,06	41 967,7	46,5	—	—	—	—	—	—	75

Tabelle 1b. Bande (0, 2). $\lambda = 2477$.

m	$R_2(m)$			$Q_2(m)$			$P_2(m)$			$R'_2(m)$			m
	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	
1 bis 27	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1 bis 27
28	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2446,14	40 868,3 G	—	28
29	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2444,65	40 893,1	24,8	29
30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2443,18	40 917,9	25,6	30
31	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2441,65	40 943,5	25,3	31
32	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2440,14	40 968,8	26,4	32
33	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2438,57	40 995,2	27,1	33
34	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2436,96	41 022,3	27,4	34
35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2435,33	41 049,7	30,2	35
36	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2433,54	41 079,9	29,5	36
37	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2431,79	41 109,4	29,0	37
38	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2430,08	41 138,4	31,5	38
39	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2428,22	41 169,9	31,5	39
40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2426,27	41 203,0	30,8	40
41	—	—	—	—	—	—	2447,95	40 838,1 G	—	2424,46	41 233,8	32,5	41
42	—	—	—	—	—	—	2446,61	40 860,5	23,6	2422,55	41 266,3	32,7	42
43	—	—	—	—	—	—	2445,20	40 884,1	24,4	2420,63	41 299,0	33,1	43
44	2426,74	41 195,0 G	—	—	—	—	2443,74	40 908,5	24,9	2418.69	41 332,1	34,1	44
45	2425,00	41 224,6	33,8	2433,44	41 081,6 G	—	2442,25	40 933,4	26,0	2416,70	41 366,2	35,9	45
46	2423,07	41 257,4	32,2	2431,79	41 109,4	29,0	2440,70	40 959,4	25,8	2414,60	41 402,1	35,2	46
47	2421,18	41 289,6	33,8	2430,08	41 138,4	30,2	2439,14	40 985,2	27,1	2412,55	41 437,3	36,1	47

46	2423,07	41 257,4	32,2	2431,79	41 109,4	29,0	2440,70	40 959,4	25,8	2414,60	41 402,1	35,2	46
47	2421,18	41 289,6	33,8	2430,08	41 138,4	30,2	2439,14	40 985,2	27,1	2412,55	41 437,3	36,1	47
48	2419,20	41 323,4	33,8	2428,30	41 168,6	30,2	2437,05	41 012,3	27,1	2410,45	41 473,4	36,1	48
49	2417,20	41 357,3	33,9	2426,49	41 199,3	29,7	2435,93	41 039,6	27,3	2408,25	41 511,3	37,9	49
50	2415,14	41 392,9	35,6	2424,61	41 231,2	31,9	2434,25	41 068,0	28,4	2406,01	41 549,9	38,6	50
51	2413,07	41 428,4	35,5	2422,76	41 262,7	31,5	2432,49	41 097,7	29,7	2403,78	41 588,5	38,6	51
52	2410,96	41 464,6	36,2	2420,79	41 296,3	33,6	2430,71	41 127,9	30,2	2401,47	41 628,5	40,0	52
53	2408,86	41 500,8	36,2	2418,84	41 329,5	33,2	2428,99	41 156,9	29,0	2399,14	41 668,9	40,4	53
54	2406,66	41 538,7	37,9	2416,87	41 363,3	33,8	2427,17	41 187,7	30,8	2396,87	41 707,4	38,5	54
55	2404,49	41 576,2	37,5	2414,77	41 399,2	35,9	2425,32	41 219,2	31,5	2394,53	41 749,1	41,7	55
56	2402,28	41 614,4	38,2	2412,65	41 435,4	36,2	2423,38	41 252,4	33,2	2392,11	41 791,4	42,3	56
57	2400,00	41 654,0	39,6	2410,57	41 471,3	35,9	2421,43	41 285,4	33,0	2389,70	41 833,5	42,1	57
58	2397,70	41 693,9	39,9	2408,45	41 507,7	36,4	2419,48	41 318,6	33,2	2387,26	41 876,6	43,1	58
59	2395,38	41 734,3	40,4	2406,26	41 545,6	37,9	2417,51	41 352,3	33,7	2384,70	41 921,2	44,6	59
60	2393,02	41 775,5	41,2	2404,08	41 583,3	37,7	2415,40	41 388,4	36,1	2382,28	41 963,8	42,6	60
61	2390,64	41 817,1	41,6	2401,85	41 621,9	38,6	2413,25	41 425,3	36,9	2376,69	42 009,5	45,7	61
62	2388,22	41 859,4	42,3	2399,56	41 661,6	39,7	2411,15	41 461,5	36,2	2377,13	42 054,7	45,2	62
63	2385,76	41 902,6	43,2	2397,25	41 701,8	40,2	2409,02	41 498,0	37,5	2374,51	42 101,0	46,3	63
64	2383,26	41 946,5	43,9	2394,92	41 742,3	40,5	2406,91	41 534,4	36,4	—	—	—	64
65	2380,70	41 991,6	45,1	2392,59	41 783,0	40,7	2404,67	41 573,1	38,7	—	—	—	65
66	2378,17	42 036,3	44,7	2390,16	41 825,4	42,4	2402,41	41 612,2	39,1	—	—	—	66
67	2375,61	42 081,6	45,3	2387,76	41 867,5	42,1	2400,10	41 652,2	40,0	—	—	—	67
68	2373,00	42 127,9	46,3	2385,30	41 910,7	43,2	2397,82	41 691,8	39,6	—	—	—	68
69	—	—	—	2382,74	41 955,6	44,9	2395,53	41 731,7	39,9	—	—	—	69
70	—	—	—	2380,24	41 999,7	44,1	2393,08	41 774,4	42,7	—	—	—	70
71	—	—	—	2377,68	42 045,0	45,3	2390,64	41 817,1	42,7	—	—	—	71
72	—	—	—	2375,09	42 090,8	45,8	2388,22	41 859,4	42,3	—	—	—	72
73	—	—	—	2372,47	42 137,3	46,5	2385,84	41 901,0	41,6	—	—	—	73
74	—	—	—	—	—	—	2383,44	41 943,3	42,3	—	—	—	74

Tabelle 2a.

Bande (0, 1). $\lambda = 2368$.

m	R_1 (m)			Q_1 (m)			P_1 (m)			R_1' (m)			m
	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	
1	2368,69	42 204,5	2,3	—	42 203,0	−0,6	2369,03	42 198,5	−4,8	—	—	—	1
2	2368,56	42 206,8	2,9	2368,79	42 202,4	−1,1	2369,30	42 193,7	−4,5	2368,47	42 208,4	5,9	2
3	2368,40	42 209,7	3,4	—	42 201,3	−0,5	2369,55	42 189,2	−3,0	2368,14	42 214,3	7,3	3
4	2368,21	42 213,1	3,9	—	42 200,8	+0,7	2369,72	42 186,2	−3,2	2367,74	42 221,6	7,7	4
5	2367,99	42 217,0	4,5	—	42 201,5	0,9	2369,89	42 183,0	−2,2	2367,30	42 229,3	7,7	5
6	2367,74	42 221,5	4,7	2368,79	42 202,4	2,4	2370,02	42 180,8	−1,7	2366,87	42 237,0	8,4	6
7	2367,45	42 226,2	6,3	2368,67	42 204,8	2,0	2370,12	42 179,1	−1,5	2366,40	42 245,4	8,7	7
8	2367,12	42 232,5	6,1	2368,56	42 206,8	2,9	2370,20	42 177,6	−0,3	2365,91	42 254,1	9,8	8
9	2366,78	42 238,6	6,9	2368,40	42 209,7	3,4	2370,22	42 177,3	0	2365,36	42 263,9	10,6	9
10	2366,39	42 245,5	7,5	2368,21	42 213,1	3,9	2370,22	42 177,3	+0,3	2364,77	42 274,5	10,9	10
11	2365,97	42 253,0	8,1	2367,99	42 217,0	4,5	2370,20	42 177,6	1,5	2364,16	42 285,4	11,8	11
12	2365,52	42 261,1	8,6	2367,74	42 221,5	5,1	2370,12	42 179,1	1,7	2363,50	42 297,2	12,2	12
13	2365,04	42 269,7	8,9	2367,45	42 226,6	5,9	2370,02	42 180,8	2,2	2362,82	42 309,4	12,1	13
14	2364,54	42 278,6	9,8	2367,12	42 232,5	6,1	2369,89	42 183,0	3,2	2362,14	42 321,5	12,7	14
15	2363,99	42 288,4	10,0	2366,78	42 238,6	6,9	2369,72	42 186,2	3,0	2361,49	42 334,2	13,5	15
16	2363,43	42 298,4	11,0	2366,39	42 245,5	7,5	2369,55	42 189,2	4,5	2360,68	42 347,7	14,3	16
17	2362,82	42 309,4	11,6	2365,97	42 253,0	8,1	2369,30	42 193,7	4,8	2359,89	42 362,0	14,8	17
18	2362,17	42 321,0	11,3	2365,52	42 261,1	8.6	2369,03	42 198,5	6,2	2359,06	42 376,8	15,4	18
19	2361,54	42 332,3	12,7	2365,04	42 269,7	9,8	2368,68	42 204,7	5,3	2358,20	42 392,2	15,5	19
20	2360,83	42 345,0	13,5	2364,49	42 279,5	9,8	2368,38	42 210,0	6,4	2357,34	42 407,7	16,9	20
21	2360,08	42 358,5	13,8	2363,94	42 289,3	10,1	2368,02	42 216,4	6,7	2356,40	42 424,6	16,4	21
22	2359,31	42 372,3	13,3	2363,38	42 299,4	10,8	2367,65	42 223,1	8,0	2354,94	42 441,0	17,9	22
23	2358,57	42 385,6	15,8	2362,77	42 310,2	11,7	2367,20	42 231,1	8,0	2354,50	42 458,9	18,4	23
24	2357,69	42 401,4	14,9	2362,12	42 321,9	11,3	2366,75	42 239,1	8,7	2353,48	42 477,3	18,7	24
25	2356,86	42 416,3	16,2	2361,49	42 333,2	13,6	2366,26	42 247,8	8,6	2352,45	42 496,0	19,6	25
26	2355,96	42 432,5	17,2	2360,73	42 346,8	12,2	2365,78	42 256,4	9,9	2351,36	42 515,6	20,0	26
27	2355,01	42 449,7	16,6	2360,05	42 359,0	15,5	2365,23	42 266,3	11,7	2350,25	42 535,6	20,7	27
28	2354,09	42 466,3	17,4	2359,19	42 374,5	14,3	2364,57	42 278,0	11,3	2349,11	42 556,3	21,0	28
29	2353,08	42 484,5	18,6	2358,39	42 388,8	15,1	2363,94	42 289,3	—	2347,95	42 577,3	22,1	29

28	2354,09	42 466,3	17,4	2359,19	42 374,5	14,3	2364,57	42 278,0	11,3	2349,11	42 556,3	21,0	28
29	2353,08	42 484,5	18,6	2358,39	42 388,8	15,1	2363,94	42 289,3	—	2347,95	42 577,3	22,1	29
30	2352,05	42 503,1	18,6	2357,55	42 403,9	15,1	—	—	—	2346,73	42 599,4	22,1	30
31	2351,02	42 521,7	18,6	2356,69	42 419,4	15,5	—	—	—	2345,51	42 621,6	22,2	31
32	2349,90	42 542,0	20,3	2355,79	42 435,6	16,2	—	—	—	2344,24	42 644,7	23,1	32
33	2348,83	42 561,3	19,3	2354,85	42 452,5	16,9	—	—	—	2342,94	42 668,3	23,6	33
34	2347,63	42 583,1	21,8	2353,88	42 470,0	17,5	—	—	—	2341,62	42 692,4	24,1	34
35	2346,47	42 604,1	21,0	2352,87	42 488,3	18,3	—	—	—	2340,27	42 717,0	24,6	35
36	2345,26	42 626,1	22,0	2351,83	42 507,1	18,8	—	—	—	2338,84	42 743,1	26,1	36
37	2344,01	42 648,9	22,8	2350,79	42 525,9	18,7	—	—	—	2337,42	42 769,1	26,0	37
38	2342,73	42 672,2	23,3	2349,65	42 546,5	20,6	—	—	—	2336,03	42 794,6	25,5	38
39	2341,43	42 695,8	23,6	2348,53	42 566,8	20,3	—	—	—	2334,53	42 822,0	27,4	39
40	2340,09	42 720,3	24,5	2347,36	42 588,0	21,2	—	—	—	2333,03	42 849,6	27,6	40
41	2338,71	42 745,5	25,2	2346,17	42 609,6	21,6	—	—	—	2331,48	42 878,0	28,4	41
42	2337,28	42 771,6	26,1	2344,95	42 631,8	22,7	—	—	—	2329,89	42 907,3	29,3	42
43	2335,87	42 797,6	26,0	2343,67	42 655,0	24,2	—	—	—	2328,26	42 957,2	29,9	43
44	2334,41	42 824,2	26,6	2342,40	42 678,2	23,2	—	—	—	2326,66	42 966,9	29,7	44
45	2332,90	42 851,9	27,7	2341,05	42 702,8	24,6	—	—	—	2324,99	42 997,7	30,8	45
46	2331,37	42 880,1	28,2	2339,71	42 727,2	24,4	—	—	—	2323,32	43 028,6	30,9	46
47	2329,85	42 908,0	27,9	2338,29	42 753,2	26,0	—	—	—	—	—	—	47
48	2328,25	42 937,5	28,5	2336,87	42 779,2	26,0	—	—	—	—	—	—	48
49	2326,63	42 967,4	29,9	2335,43	42 805,5	26,3	—	—	—	—	—	—	49
50	2324,99	42 997,7	30,3	2333,96	42 832,5	27,0	—	—	—	—	—	—	50
51	2323,32	43 028,6	30,9	2332,43	42 860,6	28,1	—	—	—	—	—	—	51
52	2321,63	43 059,9	31,3	2330,86	42 889,3	28,7	—	—	—	—	—	—	52
53	2319,87	43 092,6	32,7	2329,29	42 918,3	29,0	—	—	—	—	—	—	53
54	2318,11	43 125,3	32,7	2327,67	42 948,2	29,9	—	—	—	—	—	—	54
55	2316,31	43 158,8	33,5	2326,06	42 977,9	29,7	—	—	—	—	—	—	55
56	2314,47	43 193,1	34,3	2324,40	43 008,6	30,7	—	—	—	—	—	—	56
57	2312,61	43 227,9	34,8	2322,70	43 040,1	31,5	—	—	—	—	—	—	57
58	2310,74	43 262,9	35,0	2320,98	43 072,0	31,9	—	—	—	—	—	—	58
59	2308,82	43 298,7	35,8	2319,23	43 104,5	32,5	—	—	—	—	—	—	59
60	2306,87	43 335,4	36,7	2317,44	43 137,8	33,3	—	—	—	—	—	—	60
61	2304,92	43 372,1	36,7	2315,63	43 171,5	33,7	—	—	—	—	—	—	61
62	2302,95	43 409,1	37,0	2313,80	43 205,6	34,1	—	—	—	—	—	—	62
63	2300,95	43 446,9	37,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	63
64	2298,89	43 485,6	38,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	64
65	2296,75	43 526,3	40,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	65
66	2294,62	43 566,7	40,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	66
67	2292,42	43 608,6	41,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	67
68	2290,19	43 650,9	42,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	68
69	2287,94	43 693,9	43,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	69

Tabelle 2b.

Bande (0, 1). $\lambda = 2368$.

m	$R_2(m)$			$Q_2(m)$			$P_2(m)$			$R_2'(m)$			m
	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	
1	2362,06	42 323,0		—	42 322,2		2362,38	42 317,2		—	—	—	1
			3,0			— 1,2			— 4,1				
2	2361,89	42 326,0		2362,17	42 321,0		2362,61	42 313,1		2361,89	42 326,0		2
			2,7			— 0,5			— 3,7			6,3	
3	2361,74	42 328,7		2362,20	42 320,5		2362,82	42 309,4		2361,54	42 332,3		3
			3,6			0			— 3,1			8,1	
4	2361,54	42 332,3		2362,20	42 320,5		2362,99	42 306,3		2361,09	42 340,4		4
			4,5			+ 1,0			— 2,5			8,3	
5	2361,29	42 336,8		2362,14	42 321,5		2363,13	42 303,8		2360,63	42 348,7		5
			4,8			2,4			— 1,5			8,1	
6	2361,02	42 341,6		2362,01	42 323,9		2363,22	42 302,3		2360,17	42 356,8		6
			6,1			2,1			— 0,8			8,9	
7	2360,68	42 347,7		2361,89	42 326,0		2363,26	42 301,5		2359,68	42 365,7		7
			6,3			2,7			— 0,6			9,4	
8	2360,33	42 354,0		2361,74	42 328,7		2363,32	42 300,9		2359,16	42 375,1		8
			7,0			3,6			0			10,5	
9	2359,94	42 361,0		2361,54	42 332,3		2363,32	42 300,9		2358,57	42 385,6		9
			7,5			4,5			+ 1,4			10,1	
10	2359,52	42 368,5		2361,29	42 336,8		2363,22	42 302,3		2358,01	42 395,7		10
			8,3			4,8			1,5			10,9	
11	2359,06	42 376,8		2361,02	42 341,6		2363,13	42 303,8		2357,41	42 406,6		11
			9,0			5,9			2,5			12,8	
12	2358,55	42 385,8		2360,68	42 347,7		2362,99	42 306,3		2356,69	42 419,4		12
			9,9			6,3			3,1			13,1	
13	2358,01	42 395,7		2360,33	42 354,0		2362,82	42 309,4		2355,96	42 432,5		13
			9,9			7,0			3,7			13,7	
14	2357,46	42 405,6		2359,94	42 361,0		2362,61	42 313,1		2355,21	42 446,2		14
			10,7			7,5			4,1			14,2	
15	2356,86	42 416,3		2359,52	42 368,5		2362,38	42 317,2		2354,41	42 460,4		15
			11,2			8,3			5,8			15,0	
16	2356,24	42 427,5		2359,06	42 376,8		2362,06	42 323,0		2353,58	42 475,4		16
			12,4			9,0			5,7			15,8	
17	2355,55	42 439,9		2358,55	42 385,8		2361,74	42 328,7		2352,71	42 491,2		17
			12,6			9,9			6,3			15,9	
18	2354,85	42 452,5		2358,01	42 395,7		2361,39	42 335,0		2351,83	42 507,1		18
			13,8			9,9			6,6			16,6	
19	2354,09	42 466,3		2357,46	42 405,6		2361,02	42 341,6		2350,92	42 523,7		19
			13,7			10,7			7,1			18,3	
20	2353,33	42 480,0		2356,86	42 416,3		2360,63	42 348,7		2349,90	42 542,0		20
			15,0			11,2			8,1			17,7	
21	2352,50	42 495,0		2356,24	42 427,5		2360,17	42 356,8		2348,92	42 559,7		21
			15,1			12,4			8,9			18,3	
22	2351,66	42 510,1		2355,55	42 439,9		2359,68	42 365,7		2347,36	42 578,0		22
			15,8			12,6			9,5			19,4	
23	2350,79	42 525,9		2354,85	42 452,5		2359,15	42 375,2		2346,84	42 597,4		23
			17,7			13,8			10,6			20,6	
24	2349,81	42 543,6		2354,09	42 466,3		2358,56	42 385,8		2345,71	42 618,0		24
			17,7			13,7			10,9			20,7	
25	2348,83	42 561,3		2353,33	42 480,0		2357,96	42 396,7		2344,58	42 638,7		25
			17,6			15,0			11,0			21,3	
26	2347,86	42 578,9		2352,50	42 495,0		2357,34	42 407,7		2343,40	42 660,0		26
			18,5			15,1			11,7			22,2	
27	2346,84	42 597,4		2351,66	42 510,1		2356,69	42 419,4		2342,18	42 682,2		27
			19,3			15,8			13,1			22,8	
28	2345,78	42 616,7		2350,79	42 525,9		2355,96	42 432,5		2340,93	42 705,0		28
			20,0			16,1			12,7			23,0	

27	2346,84	42 597,4	19,3	2351,66	42 510,1	15,8	2356,69	42 419,4	13,1	2342,18	42 682,2	22,8	27
28	2345,78	42 616,7	20,0	2350,79	42 525,9	16,1	2355,96	42 432,5	12.7	2340,93	42 705,0	23,0	28
29	2344,68	42 636,7	20,0	2349,90	42 542,0	16,1	2355,26	42 445,2	12,7	2339,67	42 728,0	23,0	29
30	2343,54	42 657,4	20,7	2348,92	42 559,7	17,7	2354,50	42 458,9	13,7	2338,41	42 751,0	23,0	30
31	2342,40	42 678,2	20,8	2347,95	42 577,3	17,6	2353,69	42 473,5	14,6	2337,06	42 775,7	24,7	31
32	2341,19	42 700,2	22,0	2346,93	42 595,8	18,5	2352,87	42 488,3	14,8	2335,67	42 801,1	25,4	32
33	2339,97	42 722,5	22,3	2345,87	42 615,0	19,2	2351,97	42 504,5	16,2	2334,27	42 826,8	25,7	33
34	2338,71	42 745,5	23,0	2344,81	42 634,3	19,3	2351,02	42 521,7	17,2	2332,83	42 853,2	26,4	34
35	2337,42	42 769,1	23,6	2343,67	42 655,0	20,7	2350,09	42 538,5	16,8	2331,37	42 880,1	26,9	35
36	2336,06	42 794,0	24,9	2342,52	42 676,0	21,0	2349,11	42 556,3	17,8	2329,89	42 907,3	27,2	36
37	2334,71	42 818,7	24,7	2341,31	42 698,0	22,0	2348,08	42 574,9	18,6	2328,31	42 936,4	29,1	37
38	2333,32	42 844,2	25,5	2340,09	42 720,3	22,3	2347,06	42 593,4	18,5	2326,79	42 964,5	28,1	38
39	2331,89	42 870,5	26,3	2338,84	42 743,1	22,8	2345,98	42 613,0	19,6	2325,21	42 993,7	29,2	39
40	2330,43	42 897,4	26,9	2337,53	42 767,1	24,0	2344,86	42 633,8	20,8	2323,57	43 024,0	30,3	40
41	2328,92	42 925,2	27,8	2336,22	42 791,1	24,0	2343,67	42 655,0	21,2	2321,91	43 054,8	30,8	41
42	2327,41	42 953,0	27,8	2334,88	42 815,6	24,5	2342,52	42 676,0	21,0	2320,23	43 085,9	31,1	42
43	2325,88	42 981,3	28,3	2333,49	42 841,1	25,5	2341,31	42 698,0	22,0	2318,53	43 117,5	31,6	43
44	2324,88	43 010,9	29,6	2332,06	42 867,5	26,4	2339,97	42 722,5	24,5	2316,78	43 150,1	32,6	44
45	2322,70	43 040,1	29,2	2330,59	42 894,4	26,9	2338,71	42 745,5	23,0	—	—	—	45
46	2321,00	43 071,6	31,5	2329,11	42 921,7	27,3	2337,42	42 769,1	23,6	—	—	—	46
47	2319,38	43 101,7	30,1	2327,59	42 949,7	28,0	2336,06	42 794,0	24,9	—	—	—	47
48	2317,66	43 133,7	32,0	2326,06	42 977,9	28,2	2334,71	42 818,7	24,7	—	—	—	48
49	2315,92	43 165,9	32,2	2324,49	43 007,0	29,1	2333,32	42 844,2	25,5	—	—	—	49
50	2314,16	43 198,9	33,0	2322,90	43 036,4	29,4	2331,88	42 870,7	26,5	—	—	—	50
51	2312,36	43 232,5	33,6	2321,24	43 067,2	30,8	2330,35	42 898,8	28,1	—	—	—	51
52	2310,52	43 267,0	34,5	2319,57	43 098,2	31,0	2328,82	42 927,0	28,2	—	—	—	52
53	2308,66	43 301,8	34,8	2317,89	43 129,5	31,3	2327,27	42 955,8	28,8	—	—	—	53
54	2306,79	43 336,9	35,1	2316,15	43 161,9	32,4	2325,72	42 984,2	28,4	—	—	—	54
55	2304,85	43 373,4	36,5	2314,33	43 195,7	33,8	2324,11	43 014,0	29,8	—	—	—	55
56	2302,87	43 410,7	37,3	2312,54	43 229,2	33,5	2322,47	43 044,4	30,4	—	—	—	56
57	2300,88	43 448,2	37,5	2310,74	43 262,9	33,7	2320,80	43 075,4	31,0	—	—	—	57
58	2298,91	43 485,2	37,0	2308,88	43 297,7	34,8	2319,12	43 106,5	31,1	—	—	—	58
59	2296,90	43 523,5	38,3	2307,02	43 332,6	34,9	2317,40	43 138,5	32,0	—	—	—	59
60	2294,83	43 562,8	39,3	2305,08	43 369,1	36,5	2315,63	43 171,5	33,0	—	—	—	60
61	2292,76	43 602,1	39,3	2303,15	43 405,4	36,3	2313,80	43 205,6	34,1	—	—	—	61
62	2290,63	43 642,6	40,5	2301,17	43 442,8	37,4	—	—	—	—	—	—	62
63	2288,49	43 683,3	40,7	2299,23	43 479,4	36,6	—	—	—	—	—	—	63
64	2286,35	43 724,3	41,0	2297,16	43 518,6	39,2	—	—	—	—	—	—	64
65	—	—	—	2295,11	43 557,5	38,9	—	—	—	—	—	—	65
66	—	—	—	2293,04	43 596,7	39,2	—	—	—	—	—	—	66
67	—	—	—	2290,96	43 636,3	39,6	—	—	—	—	—	—	67

Tabelle 3a. Bande (0, 0). $\lambda = 2260$.

m	$R_1(m)$			$Q_1(m)$			$P_1(m)$			$R_1'(m)$			m
	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	
1	—	—	—	—	—	—	2268,27	44 072,8	— 4,5	—	—	—	1
2	2267,83	44 081,4	2,8	2268,07	44 076,6	— 0,7	2268,50	44 068,3	— 4,8	2267,70	44 083,9	5,2	2
3	2267,69	44 084,2	3,5	2268,01	44 075,9	0	2268,72	44 064,1	— 3,7	2267,39	44 089,1	7,0	3
4	2267,50	44 087,7	4,4	2268,01	44 075,9	+ 0,7	2268,91	44 060,4	— 2,6	2267,07	44 096,1	7,8	4
5	2267,28	44 092,1	4,4	2268,07	44 076,6	1,2	2269,04	44 057,8	— 2,0	2266,67	44 103,9	8,5	5
6	2267,05	44 096,5	5,3	2268,02	44 077,8	2,0	2269,15	44 055,8	— 2,2	2266,24	44 112,4	8,3	6
7	2266,78	44 101,8	5,4	2267,91	44 079,8	1,6	2269,25	44 053,6	— 1,6	2265,81	44 120,7	8,7	7
8	2266,50	44 107,2	5,9	2267,83	44 081,4	2,5	2269,34	44 052,0	— 0,6	2265,36	44 129,4	9,8	8
9	2266,20	44 113,1	6,6	2267,70	44 083,9	3,3	2269,37	44 051,4	— 0,6	2264,86	44 139,2	9,7	9
10	2265,86	44 119,7	7,0	2267,53	44 087,2	3,3	2269,40	44 050,8	+ 0,6	2264,31	44 148,9	10,7	10
11	2265,50	44 126,7	7,6	2267,36	44 090,5	4,5	2269,37	44 051,4	0,3	2263,81	44 159,6	10,6	11
12	2265,11	44 134,3	8,4	2267,13	44 095,0	4,2	2269,36	44 051,7	1,2	2263,27	44 170,2	11,9	12
13	2264,68	44 142,7	8,2	2266,91	44 099,2	5,3	2269,30	44 052,9	2,2	2262,66	44 182,1	12,3	13
14	2264,26	44 150,9	9,5	2266,64	44 104,5	6,2	2269,18	44 055,1	2,2	2262,03	44 194,4	12,6	14
15	2263,77	44 160,4	9,8	2266,32	44 110,7	6,3	2269,07	44 057,3	2,9	2261,39	44 207,0	13,2	15
16	2263,27	44 170,2	10,1	2266,00	44 117,0	6,8	2268,92	44 060,2	3,9	2260,71	44 220,2	13,1	16
17	2262,75	44 180,3	11,3	2265,65	44 123,8	7,8	2268,72	44 064,1	3,7	2260,03	44 233,3	15,0	17
18	2262,17	44 191,6	11,0	2265,25	44 131,6	7,6	2268,53	44 067,8	4,5	2259,28	44 248,3	14,7	18
19	2261,61	44 202,6	12,3	2264,86	44 139,2	8,3	2268,29	44 072,3	5,5	2258,48	44 263,0	15,1	19
20	2260,99	44 214,9	12,6	2264,43	44 147,5	9,2	2268,06	44 077,8	5,4	2257,75	44 278,1	16,5	20
21	2260,34	44 227,5	13,0	2263,96	44 156,7	9,6	2267,73	44 083,2	5,9	2256,91	44 294,6	16,4	21
22	2259,67	44 240,5	13,0	2263,47	44 166,3	10,1	2267,39	44 089,1	7,2	2256,07	44 311,0	17,0	22
23	2259,01	44 253,5	14,6	2262,95	44 176,4	11,3	2267,06	44 096,3	7,6	2255,21	44 328,0	16,9	23
24	2258,26	44 268,1	14,0	2262,37	44 187,7	11,4	2266,67	44 103,9	7,2	2254,35	44 344,9	18,1	24
25	2257,55	44 282,1	15,5	2261,79	44 199,1	11,3	2266,30	44 111,1	8,6	2253,43	44 363,0	18,7	25
26	2256,76	44 297,6	15,7	2261,21	44 210,4	12,5	2265,86	44 119,7	9,3	2252,48	44 381,7	18.6	26

26	2256,76	44 297,6	15,7	2261,21	44 210,4	12,5	2265,86	44 119,7	9,3	2252,48	44 381,7	18,6	26
27	2255,96	44 313,3	15,7	2260,57	44 222,9	12,5	2265,38	44 129,0	9,3	2251,54	44 400,3	18,6	27
28	2255,14	44 329,4	16,1	2259,91	44 235,8	12,9	2264,89	44 138,6	9,6	2250,56	44 420,3	20,0	28
29	2254,29	44 346,1	16,7	2259,21	44 249,6	13,8	—	—	—	2249,50	44 440,5	20,2	29
30	2253,38	44 364,0	17,9	2258,53	44 262,0	12,4	—	—	—	2248,43	44 461,7	21,2	30
31	2252,48	44 381,7	17,7	2257,75	44 278,1	16,1	—	—	—	2247,36	44 482,8	21,1	31
32	2251,54	44 400,3	18,6	2256,98	44 293,2	15,1	—	—	—	2246,32	44 504,6	21,8	32
33	2250,56	44 420,3	20,0	2256,28	44 307,0	13,8	—	—	—	2245,12	44 527,2	22,6	33
34	2249,56	44 439,3	19,0	2255,40	44 324,3	17,3	—	—	—	2243,68	44 549,4	22,2	34
35	2248,56	44 459,1	19,8	2254,50	44 342,0	17,7	—	—	—	2242,84	44 572,5	23,1	35
36	2247,49	44 480,4	21,3	2253,64	44 358,9	16,9	—	—	—	2241,62	44 596,7	24,2	36
37	2246,39	44 502,0	21,6	2252,78	44 376,8	17,9	—	—	—	2240,35	44 622,0	25,3	37
38	2245,33	44 523,0	21,0	2251,78	44 395,5	18,7	—	—	—	2239,06	44 647,7	25,7	38
39	2244,20	44 545,5	22,5	2250,78	44 415,2	19,7	—	—	—	2237,76	44 673,6	25,9	39
40	2243,06	44 568,1	22,6	2249,81	44 434,4	19,2	—	—	—	2236,48	44 699,2	25,6	40
41	2241,85	44 591,9	23,8	2248,78	44 454,7	20,3	—	—	—	2235,17	44 725,4	25,8	41
42	2240,63	44 616,4	24,5	2247,70	44 476,1	21,4	—	—	—	2233,79	44 753,0	27,6	42
43	2239,39	44 641,1	24,7	2246,62	44 497,5	21,4	—	—	—	2232,42	44 780,5	27,5	43
44	2238,12	44 666,5	25,4	2245,53	44 519,1	21,6	—	—	—	2230,95	44 809,9	29,4	44
45	2236,85	44 691,8	25,3	2244,39	44 541,7	22,6	—	—	—	2229,51	44 838,9	29,0	45
46	2235,52	44 718,7	26,9	2243,24	44 564,5	22,8	—	—	—	2228,04	44 868,5	29,6	46
47	2234,18	44 745,6	26,9	2242,04	44 588,6	24,1	—	—	—	2226,51	44 899,3	30,8	47
48	2232,78	44 773,3	27,7	2240,82	44 612,6	24,0	—	—	—	2225,00	44 929,8	30,5	48
49	2231,40	44 801,0	27,7	2239,58	44 637,3	24,7	—	—	—	2223,43	44 961,5	31,7	49
50	2230,00	44 829,1	28,1	2238,28	44 663,3	26,0	—	—	—	2221,87	44 993,1	31,6	50
51	2228,51	44 859,0	29,9	2236,99	44 689,0	25,7	—	—	—	—	—	—	51
52	2227,02	44 889,0	30,0	2235,66	44 715,6	26,6	—	—	—	—	—	—	52
53	2225,51	44 919,5	30,5	2234,31	44 742,6	27,0	—	—	—	—	—	—	53
54	2223,99	44 950,2	30,7	2232,93	44 770,2	27,6	—	—	—	—	—	—	54
55	2222,46	44 981,2	31,0	2231,53	44 798,3	28,1	—	—	—	—	—	—	55
56	2220,85	45 013,8	32,6	2230,13	44 826,5	28,2	—	—	—	—	—	—	56
57	2219,26	45 046,0	32,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	57
58	2217,65	45 078,7	32,7	—	—	—	—	—	—	—	—		58

Tabelle 3b. Bande (0, 0). $\lambda = 2269$.

m	$R_2(m)$			$Q_2(m)$			$P_2(m)$			$R_2'(m)$			m
	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	
1	2261,64	44 202,0	1,7	2261,74	44 200,0	−1,3	—	—	—	—	—	—	1
2	2261,55	44 203,7	2,6	2261,81	44 198,7	−1,0	2262,25	44 190,1	−4,7	2261,44	44 205,9	5,5	2
3	2261,42	44 206,3	3,2	2261,86	44 197,7	−0,5	2262,49	44 185,4	−3,6	2261,16	44 211,4	6,6	3
4	2261,25	44 209,5	3,8	2261,88	44 197,2	+0,8	2262,67	44 181,8	−2,3	2260,82	44 218,0	7,7	4
5	2261,06	44 213,3	4,7	2261,84	44 198,0	1,6	2262,78	44 179,5	−1,5	2260,43	44 225,7	7,6	5
6	2260,82	44 218,0	5,5	2261,76	44 199,6	2,2	2262,87	44 178,0	−1,2	2260,03	44 233,3	8,6	6
7	2260,54	44 223,5	6,0	2261,65	44 201,8	2,7	2262,92	44 176,8	−0,8	2259,60	44 241,9	9,0	7
8	2260,24	44 229,5	6,8	2261,51	44 204,5	3,2	2262,97	44 176,0	−0,6	2259,14	44 250,9	11,1	8
9	2259,89	44 236,3	7,2	2261,35	44 207,7	3,1	2263,00	44 175,4	+0,6	2258,53	44 262,0	10,9	9
10	2259,52	44 243,5	7,4	2261,19	44 210,8	5,1	2262,97	44 176,0	1,4	2258,06	44 272,1	11,3	10
11	2259,14	44 250,9	9,0	2260,94	44 215,9	5,1	2262,90	44 177,4	1,4	2257,48	44 283,4	11,2	11
12	2258,68	44 259,9	8,2	2260,67	44 221,0	5,5	2262,86	44 178,8	2,5	2256,91	44 294,6	13,2	12
13	2258,26	44 268,1	10,0	2260,38	44 226,5	6,5	2262,70	44 181,3	3,5	2256,24	44 307,8	12,0	13
14	2257,75	44 278,1	11,0	2260,05	44 233,0	7,4	2262,52	44 184,8	3,9	2255,63	44 319,8	13,9	14
15	2257,19	44 289,1	11,0	2259,68	44 240,4	7,9	2262,32	44 188,7	4,1	2254,97	44 333,7	15,1	15
16	2256,63	44 300,1	12,2	2259,28	44 248,3	8,1	2262,11	44 192,8	5,3	2254,15	44 348,8	15,2	16
17	2256,01	44 312,3	12,0	2258,86	44 256,4	9,2	2261,83	44 198,3	5,0	2253,38	44 364,0	15,2	17
18	2255,40	44 324,3	12,6	2258,39	44 265,6	9,2	2261,57	44 203,3	6,0	2252,61	44 379,2	16,3	18
19	2254,76	44 336,9	13,7	2257,92	44 274,8	10,4	2261,26	44 209,3	6,9	2251,78	44 395,5	17,0	19
20	2254,06	44 350,6	13,4	2257,39	44 285,2	10,4	2260,91	44 216,2	7,2	2250,92	44 412,5	17,2	20
21	2253,38	44 364,0	15,2	2256,86	44 295,6	11,4	2260,56	44 223,4	8,1	2250,05	44 429,7	18,1	21
22	2252,61	44 379,2	15,1	2256,28	41 307,0	11,9	2260,13	44 231,5	8,9	2249,13	44 447,8	18,6	22
23	2251,84	44 394,3	15,8	2255,67	44 318,9	12,8	2259,67	44 240,4	9,2	2248,19	44 466,4	19,4	23
24	2251,04	44 410,1	16,8	2255,02	44 331,7	13,2	2259,21	44 249,6	10,3	2247,22	44 485,8	19,4	24
25	2250,19	44 426,9	16,8	2254,35	44 344,9	13,2	2258,68	44 259,9	10,3	2246,24	44 505,2	19,4	25

24	2251,04	44 410,1	16,8	2253,02	44 331,7	13,2	2259,21	44 249,6	10,3	2247,22	44 485,8	19,4	24
25	2250,19	44 426,9	16,8	2254,35	44 344,9	13,2	2258,68	44 259,9	10,3	2246,24	44 505,2	19,4	25
26	2249,34	44 443,7	16,8	2253,64	44 358,9	14,0	2258,14	44 270,5	10,6	2245,17	44 526,2	21,0	26
27	2248,43	44 461,7	17,0	2252,92	44 373,1	14,2	2257,55	44 282,1	11,6	2244,12	44 547,0	20,8	27
28	2247,49	44 480,4	18,7	2252,17	44 388,8	15,7	2256,98	44 293,2	11,1	2243,06	44 568,1	21,1	28
29	2246,53	44 499,3	18,9	2251,37	44 403,6	14,8	2256,35	44 305,6	11,4	2241,85	44 591,9	23,8	29
30	2245,56	44 518,5	19,2	2250,56	44 420,3	16,7	2255,69	44 318,4	12,8	2240,74	44 614,5	22,6	30
31	2244,58	44 537,9	19,4	2249,70	44 436,6	16,3	2255,02	44 331,7	12,3	—	—	—	31
32	2243,52	44 559,0	21,1	2248,78	44 454,7	18,1	2254,29	44 346,1	14,4	—	—	—	32
33	2242,43	44 580,6	21,6	2247,89	44 472,3	17,6	2253,55	44 360,5	14,4	—	—	—	33
34	2241,30	44 603,1	22,5	2246,96	44 490,7	18,4	2252,80	44 375,4	14,9	—	—	—	34
35	2240,19	44 625,2	21,9	2245,98	44 510,2	19,5	2251,96	44 392,0	16,6	—	—	—	35
36	2239,03	44 648,4	23,2	2245,02	44 529,4	19,2	2251,14	44 408,1	16,1	—	—	—	36
37	2237,85	44 671,8	23,4	2244,00	44 549,4	20,0	2250,29	44 424,9	16,8	—	—	—	37
38	2236,68	44 696,2	24,4	2242,95	44 570,3	20,9	2249,40	44 442,5	17,6	—	—	—	38
39	2235,42	44 720,4	24,2	2241,85	44 591,9	21,6	2248,50	44 460,3	17,8	—	—	—	39
40	2234,18	44 745,6	25,2	2240,77	44 613,6	21,7	—	—	—	—	—	—	40
41	2232,83	44 771,9	26,3	2239,63	44 636,3	22,7	—	—	—	—	—	—	41
42	2231,53	44 798,3	26,4	2238,43	44 660,3	24,0	—	—	—	—	—	—	42
43	2230,20	44 825,1	26,8	2237,23	44 684,2	23,9	—	—	—	—	—	—	43
44	2228,79	44 853,4	28,3	2235,99	44 709,9	25,7	—	—	—	—	—	—	44
45	2227,34	44 882,6	29,2	2234,70	44 734,8	24,9	—	—	—	—	—	—	45
46	2225,91	44 911,4	28,8	2233,43	44 760,1	25,3	—	—	—	—	—	—	46
47	2224,46	44 940,7	29,3	2232,12	44 786,4	26,3	—	—	—	—	—	—	47
48	2222,97	44 970,8	30,1	2230,79	44 813,2	26,8	—	—	—	—	—	—	48
49	2221,46	45 001,4	30,6	2229,43	44 840,5	27,3	—	—	—	—	—	—	49
50	2219,94	45 032,2	30,8	2228,04	44 868,5	28,0	—	—	—	—	—	—	50
51	2218,36	45 064,3	32,1	2226,61	44 897,3	28,8	—	—	—	—	—	—	51
52	2216,79	45 096,2	31,9	2225,17	44 926,4	29,1	—	—	—	—	—	—	52
53	2215,21	45 128,4	32,2	2223,69	44 955,7	29,3	—	—	—	—	—	—	53

Tabelle 4. Bande (1, 0). $\lambda = 2154$.

m	R_1 (m)			Q_1 (m)			R_2 (m)			Q_2 (m)			m
	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	
1	2153,44	46 422,3		2153,52	46 421,0		2148,01	46 540,0		—	—	—	1
			2,5			− 1,1			2,4				
2	2153,34	46 424,8		2153,57	46 419,9		2147 90	46 542,4		2148,08	46 538,5		2
			2,8			− 0,5			2,8			− 0,4	
3	2153,21	46 427,6		2153,61	46 419,4		2147,77	46 545,2		2148,10	46 538,1		3
			3,1			− 0,5			4,6			+ 0,4	
4	2153,07	46 430,7		2153,63	46 418,9		2147,56	46 549,8		2148,08	46 538,5		4
			3,8			+ 0,1			4,1			0,4	
5	2152,89	46 434,5		2153,62	46 419,0		2147,37	46 553,9		2148,06	46 538,9		5
			3,9			0,7			4,5			1,1	
6	2152,71	46 438,4		2153,58	46 419,7		2147,16	46 558,4		2148,01	46 540,0		6
			4,8			1,3			5,2			2,4	
7	2152,49	46 443,2		2153,52	46 421,0		2146,92	46 563,6		2147,90	46 542,4		7
			5,4			1,7			6,5			2,8	
8	2152,24	46 448,6		2153,42	46 422,7		2146,62	46 570,1		2147,77	46 545,2		8
			5,6			2,1			5,9			3,5	
9	2151,98	46 454,2		2153,34	46 424,8		2146,35	46 576,0		2147,61	46 548,7		9
			6,2			2,8			7,8			3,0	
10	2151,69	46 460,4		2153,21	46 427,6		2145,99	46 583,8		2147,47	46 551,7		10
			5,9			3,1			7,4			3,9	
11	2151,41	46 466,5		2153,07	46 430,7		2145,65	46 591,2		2147,29	46 555,6		11
			7,3			3,8			7,8			5,2	
12	2151,07	46 473,8		2152,89	46 434,5		2145,27	46 599,4		2147,05	46 560,8		12
			7,6			3,9			8,5			5,2	
13	2150,72	46 481,4		2152,71	46 438,4		2144,88	46 607,9		2146,81	46 566,0		13
			8,5			4,8			8,9			6,1	
14	2150,33	46 489,9		2152,49	46 443,2		2144,47	46 616,8		2146,53	46 572,1		14
			8,8			5,4			10,7			6,5	
15	2149,92	46 498,7		2152,24	46 448,6		2143,98	46 627,5		2146,23	46 578,6		15
			9,2			5,6			10,2			7,4	
16	2149,49	46 507,9		2151,98	46 454,2		2143,51	46 637,7		2145,89	46 586,0		16
			9,4			6,2			11,1			7,6	
17	2149,06	46 517,3		2151,69	46 460,4		2143,00	46 648,8		2145,54	46 593,6		17
			9,9			7,2			11,5			8,5	
18	2148,60	46 527,2		2151,36	46 467,6		2142,47	46 660,3		2145,15	46 602,1		18
			11,3			7,5			12,5			8,2	
19	2148,08	46 538,5		2151,01	46 475,1		2141,90	46 672,8		2144,76	46 610,3		19
			11,3			7,4			12,6			9,8	
20	2147,56	46 549,8		2150,67	46 482,5		2141,32	46 685,4		2144,32	46 620,1		20
			11,0			8,4			13,3			9,8	

20	2147,56	46 549,8	11,3 11,0	2150,67	46 482,5	7,4 8,4	2141,32	46 685,4	12,6 13,3	2144,32	46 620,1	9,8 9,8	20
21	2147,05	46 560,8	11,0	2150,28	46 490,9	8,4	2140,71	46 698,7	13,3	2143,87	46 629,9	9,8	21
22	2146,47	46 573,4	12,6	2149,87	46 499,8	8,9	2140,09	46 712,2	13,5	2143,40	46 640,1	10,2	22
23	2145,89	46 586,0	12,6	2149,43	46 509,3	9,5	2139,43	46 726,6	14,4	2142,87	46 651,7	11,6	23
24	2145,27	46 599,4	13,4	2148,99	46 518,8	9,5	2138,73	46 741,9	15,3	2142,34	46 663,2	11,5	24
25	2144,65	46 612,9	12,5	2148,52	46 529,0	10,2	2138,00	46 757,9	16,0	2141,78	46 675,4	12,2	25
26	2143,98	46 627,5	14,6	2148,01	46 540,4	11,0	2137,29	46 773,4	15,5	2141,19	46 688,2	12,8	26
27	2143,32	46 641,8	14,3	2147,47	46 551,7	11,7	2136,53	46 790,1	16,7	2140,57	46 701,9	13,7	27
28	2142,62	46 657,1	15,3	2146,92	46 563,6	11,9	2135,73	46 807,6	17,5	2139,94	46 715,5	13,6	28
29	2141,90	46 672,8	15,7	2146,35	46 576,0	12,4	2134,91	46 825,6	18,0	2139,31	46 729,3	13,8	29
30	2141,12	46 689,8	17,0	2145,76	46 588,8	12,8	2134,06	46 844,2	18,6	2138,56	46 745,6	16,3	30
31	2140,36	46 706,3	16,5	2145,15	46 602,1	13,3	2133,21	46 862,9	18,7	2137,91	46 759,9	16,3	31
32	2139,57	46 724,6	18,3	2144,47	46 616,8	14,7	2132,31	46 882,5	19,6	2137,12	46 777,1	17,2	32
33	2138,73	46 741,9	17,3	2143,87	46 629,9	13,1	2131,39	46 902,9	20,4	2136,36	46 793,8	16,7	33
34	2137,89	46 760,3	18,4	2143,13	46 646,0	16,1	2130,46	46 923,3	20,4	2135,57	46 811,1	17,3	34
35	2137,07	46 778,2	17,9	2142,47	46 660,3	14,3	—	—	—	2134,76	46 828,8	17,7	35
36	2136,16	46 798,2	20,0	2141,74	46 676,2	15,9	—	—	—	2133,89	46 847,9	19,1	36
37	2135,25	46 818,2	20,0	2140,94	46 693,7	17,5	—	—	—	2133,01	46 867,3	19,4	37
38	2134,31	46 838,7	20,5	2140,13	46 711,4	17,7	—	—	—	2132,13	46 886,6	19,3	38
39	2133,36	46 859,6	20,9	2139,25	46 730,6	19,2	—	—	—	2131,22	46 906,6	20,0	39
40	2132,36	46 881,5	21,9	2138,47	46 747,6	17,0	—	—	—	2130,28	46 927,3	20,7	40
41	2131,34	46 903,9	22,4	2137,61	46 766,4	18,8	—	—	—	2129,31	46 948,7	20,4	41
42	2130,31	46 927,3	23,4	2136,71	46 786,1	19,7	—	—	—	—	—	—	42
43	—	—	—	2135,84	46 805,2	19,3	—	—	—	—	—	—	43
44	—	—	—	2134,91	46 825,6	20,4	—	—	—	—	—	—	44
45	—	—	—	2133,89	46 847,9	22,3	—	—	—	—	—	—	45

Tabelle 5. Bande (1, 1). $\lambda = 2244$.

m	R_1 (m)			Q_1 (m)			R_2 (m)			Q_2 (m)			m
	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	
1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
2	2243,95	44 550,3	2,3	2244,20	44 545,4	−0,8	2238,16	44 665,7	2,8	—	44 661,4	−1,1	2
3	2243,84	44 552,6	3,5	—	44 544,6	−0,2	2238,02	44 668,5	3,3	2238,43	44 660,3	−0,3	3
4	2243,66	44 556,1	3,9	—	44 544,4	+0,2	2237,85	44 671,8	4,4	2238,45	44 660,0	+0,9	4
5	2243,47	44 560,0	4,0	—	44 544,6	0,8	2237,63	44 676,2	5,9	—	44 660,9	2,4	5
6	2243,26	44 564,0	4,1	2244,20	44 545,4	1,1	2237,33	44 682,1	5,9	2238,28	44 663,3	3,2	6
7	2243,06	44 568,1	5,8	2244,15	44 546,5	1,8	2237,04	44 688,0	7,2	2238,12	44 666,5	3,5	7
8	2242,77	44 573,9	5,9	2244,05	44 548,3	2,5	2236,68	44 695,2	7,0	2237,94	44 670,0	3,6	8
9	2242,47	44 579,8	6,4	2243,93	44 550,8	2,9	2236,34	44 702,2	7,7	2237,76	44 673,6	4,6	9
10	2242,11	44 586,2	6,7	2243,79	44 553,7	3,1	2235,99	44 709,9	8,5	2237,53	44 678,2	5,0	10
11	2241,80	44 592,9	7,0	2243,63	44 556,8	3,7	2235,52	44 718,4	8,0	2237,28	44 683,2	4,8	11
12	2241,46	44 599,9	8,1	2243,45	44 560,5	4,4	2235,12	44 726,4	9,6	2237,04	44 688,0	6,3	12
13	2241,00	44 608,0	8,4	2243,22	44 564,9	5,4	2234,64	44 736,0	9,6	2236,72	44 694,3	6,9	13
14	2240,63	44 616,4	8,8	2242,95	44 570,3	5,3	2234,18	44 745,6	10,4	2236,38	44 701,2	7,2	14
15	2240,19	44 625,2	9,7	2242,68	44 575,6	6,5	2233,64	44 756,0	10,8	2236,07	44 708,4	7,6	15
16	2239,70	44 634,9	10,2	2242,36	44 582,1	6,5	2233,10	44 766,8	11,2	2235,64	44 716,0	8,0	16
17	2239,19	44 645,1	10,6	2242,04	44 588,6	7,5	2232,54	44 778,0	11,3	2235,24	44 724,0	8,4	17
18	2238,66	44 655,7	11,5	2241,65	44 596,1	8,4	2231,98	44 789,3	12,7	2234,68	44 732,4	8,8	18
19	2238,09	44 667,2	12.0	2241,23	44 604,5	9.1	2231,35	44 802,0	13,2	2234,38	44 741,2	10,0	19

19	2238,09	44 667,2	12.0	2241,23	44 604,5	9.1	2231,35	44 802,0	13,2	2234,38	44 741,2	10,0	19
20	2237,48	44 679,2	12,0	2240,77	44 613,6	9,1	2230,69	44 815,2	13,2	2233,88	44 751,2	10,0	20
21	2236,85	44 691,8	12,6	2240,35	44 622,0	8,4	2230,00	44 829,1	13,9	2233,35	44 761,8	10,6	21
22	2236,19	44 705,0	13,2	2239,85	44 632,0	10,0	2229,27	44 843,8	14,7	2232,78	44 773,3	11,5	22
23	2235,52	44 718,4	13,4	2239,31	44 642,8	10,8	2228,52	44 858,8	15,0	2232,20	44 784,9	11,6	23
24	2234,80	44 732,8	14,4	2238,78	44 653,5	10,7	2227,74	44 874,6	15,8	2231,59	44 796,9	12,0	24
25	2234,10	44 746,8	14,0	2238,23	44 664,3	10,8	2226,92	44 891,1	16,5	2230,95	44 809,9	13,0	25
26	2233,35	44 761,8	15,0	2237,66	44 675,4	11,1	2226,07	44 908,2	17,1	2230,27	44 823,7	13,8	26
27	2232,58	44 777,2	15,4	2237,04	44 688,0	12,6	2225,17	44 926,4	18,2	2229,56	44 837,9	14,2	27
28	2231,76	44 793,7	15,5	2236,38	44 701,2	13,2	2224,32	44 943,5	17,1	2228,79	44 853,4	15,5	28
29	2230,90	44 811,0	17,3	2235,66	44 715,6	14,4	2223,38	44 962,5	19,0	2228,04	44 868,5	15,1	29
30	2230,05	44 828,1	17,1	2235,00	44 728,8	13,2	2222,46	44 981,2	18,7	2227,25	44 884,4	15,9	30
31	2229,16	44 846,0	17,9	2234,26	44 743,6	14,8	2221,46	45 001,4	20,2	2226,43	44 900,7	16,3	31
32	2228,24	44 864,5	18,5	2233,53	44 758,2	14,6	2220,43	45 022,3	20,9	2225,57	44 918,3	17,6	32
33	2227,29	44 883,5	19,0	2232,78	44 773,3	15,1	2219,37	45 043,8	21,5	2224,67	44 936,5	18,2	33
34	2226,32	44 903,1	19,6	2231,92	44 790,5	17,2	2218,27	45 066,1	22,3	2223,74	44 954,7	18,2	34
35	2225,32	44 923,3	20,2	2231,09	44 807,2	16,7	2217,16	45 088,7	22,6	—	—	—	35
36	2224,32	44 943,5	20,2	2230,25	44 824,5	17,3	—	—	—	—	—	—	36
37	2223,25	44 965,2	21,7	2229,36	44 842,0	17,5	—	—	—	—	—	—	37
38	2222,17	44 987,0	21,8	2228,50	44 859,2	17,2	—	—	—	—	—	—	38
39	2221,04	45 009,9	22,9	2227,46	44 880,2	21,0	—	—	—	—	—	—	39
40	2219,87	45 033,7	23,8	2226,51	44 899,3	19,1	—	—	—	—	—	—	40
41	2218,67	45 058,0	24,3	2225,37	44 922,3	23,0	—	—	—	—	—	—	41
42	2217,51	45 082,5	24,5	2224,36	44 942,7	20,4	—	—	—	—	—	—	42

Tabelle 6. Bande (2, 3). $\lambda = 2316$.

m	$R_1(m)$			$Q_1(m)$			$R_2(m)$			$Q_2(m)$			m
	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	
1	2314,73	43 188,3	2,4	—	—	—	2309,50	43 308,6	1,9	—	—	—	1
2	2314,60	43 190,7	3,0	2314,85	43 186,0	− 0,4	2308,21	43 310,5	2,9	—	43 305,7	− 0,9	2
3	2314,44	43 193,7	3,5	—	43 185,6	+ 0,2	2308,04	43 313,4	3,7	—	43 304,8	+ 0,5	3
4	2314,25	43 197,2	4,0	—	43 185,8	0,3	2307,85	43 317,0	4,3	—	43 305,3	1,5	4
5	2314,04	43 201,2	4,4	2314,85	43 186,0	1,2	2307,62	43 321,3	4,8	—	43 306,8	1,8	5
6	2313,80	43 205,6	5,1	2314,78	43 187,3	2,0	2307,36	43 326,1	5,4	2309,50	43 308,6	1,9	6
7	2313,52	43 210,7	5,4	2314,68	43 189,3	1,4	2307,08	43 331,5	6,6	2308,21	43 310,5	2,9	7
8	2313,24	43 216,1	5,8	2314,60	43 190,7	3,0	2306,75	43 338,1	6,9	2308,04	43 313,4	3,6	8
9	2312,93	43 221,9	7,3	2314,44	43 193,7	3,5	2306,36	43 345,0	6,8	2307,85	43 317,0	4,3	9
10	2312,54	43 229,2	7,8	2314,25	43 197,2	4,0	2306,00	43 351,8	8,1	2307,62	43 321,3	4,8	10
11	2312,12	43 237,0	8,4	2314,04	43 201,2	4,4	2305,57	43 359,9	9,2	2307,36	43 326,1	5,4	11
12	2311,67	43 245,4	8,3	2313,80	43 205,6	5,1	2305,08	43 369,1	9,6	2307,08	43 331,5	6,6	12
13	2311,23	43 253,7	9,2	2313,53	43 210,7	5,4	2304,57	43 378,7	10,1	2306,75	43 338,1	6,9	13
14	2310,74	43 262,9	8,6	2313,24	43 216,1	5,8	2304,03	43 388,8	10,6	2306,36	43 345,0	6,8	14
15	2310,28	43 271,5	9,0	2312,93	43 221,9	7,3	2303,47	43 399,4	10,7	2306,00	43 351,8	8,1	15
16	2309,80	43 280,5	11,2	2312,54	43 229,2	7,8	2302,90	43 410,1	12,5	2305,57	43 359,9	9,2	16
17	2309,20	43 291,7	11,8	2312,12	43 237,0	8,4	2302,24	43 422,6	12,6	2305,08	43 369,1	9,6	17
18	2308,57	43 303,5	11,6	2311,67	43 245,4	8,3	2301,57	43 435,2	13,6	2304,57	43 378,7	10,1	18
19	2307,95	43 315,1	12,8	2311,23	43 253,7	9,2	2300,85	43 448,8	13,2	2304,03	43 388,8	10,6	19
20	2307,27	43 327,9	13,2	2310,74	43 262,9	9,6	2300,15	43 462,0	15,9	2303,47	43 399,4	10,7	20
21	2306,57	43 341,1	13,5	2310,23	43 272,5	10,6	2299,31	43 477,9	14,0	2302,90	43 410,1	12,5	21
22	2305,85	43 354,6	14,5	2309,66	43 283,1	10,9	2298,57	43 491,9	16,3	2302,24	43 422,6	12,6	22
23	2305,08	43 369,1	14,8	2309,08	43 294,0	12,1	2297,71	43 508,2	15,3	2301,57	43 435,2	13,6	23
24	2304,29	43 383,9	15,5	2308,43	43 306,1	12,4	2296,90	43 523,5	17,4	2300,85	43 448,8	13,2	24
25	2303,47	43 399,4	15,6	2307,77	43 318,5	12,6	2295,98	43 540,9	16,6	2300,15	43 462,0	15,9	25
26	2302,64	43 415,0	16,8	2307,09	43 331,1	13,3	2295,11	43 557,5	18,5	2299,31	43 477,9	14,0	26
27	2301,75	43 431,8	17,0	2306,39	43 344,4	13,4	2293,97	43 576,0	20,7	2298,57	43 491,9	16,3	27
28	2300,85	43 448,8	17,6	2305,68	43 357,8	14,3	2293,04	43 596,7	19,5	2297,71	43 508,2	15,3	28
29	2299,92	43 466,4	18,1	2304,92	43 372,1	15,0	2292,02	43 616,2	20,1	2296,90	43 523,5	17,4	29
30	2298,96	43 484,5	19,5	2304,12	43 387,1	15,9	2290,96	43 636,3	20,4	2295,98	43 540,9	16,6	30
31	2297,93	43 504,0	19,5	2303,28	43 403,0	16,2	2289,88	43 656,7	21,6	2295,11	43 557,5	18,4	31
32	2296,90	43 523,5	20,0	2302,42	43 419,2	16,0	2288,76	43 678,3	22,7	2293,97	43 576,0	20,7	32
33	2295,85	43 543,5	20,3	2301,57	43 435,2	18,3	2287,57	43 701,0	23,3	2293,04	43 596,7	19,5	33
34	2294,78	43 563,8	21,0	2300,60	43 453,5	18,0	2286,35	43 724,3	23,5	2292,02	43 616,2	20,1	34
35	2293,67	43 584,8	21,5	2299,65	43 471,5	17,9	2285,12	43 747,8	24,2	2290,96	43 636,3	20,4	35
36	2292,54	43 606,3	22,6	2298,70	43 489,4	18,8	2283,86	43 772,0	24,7	2289,88	43 656,7	21,6	36
37	2291,35	43 628,9	23,1	2297,71	43 508,2	19,8	2282,57	43 796,7	25,0	2288,76	43 678,3	22,7	37
38	2290,14	43 652,0	23,6	2296,66	43 528,0	20,5	2281,27	43 821,7	—	2287,57	43 701,0	—	38
39	2288,90	43 675,6		2295,58	43 548,5		—	—		—	—		39

Tabelle 7. Bande (3, 4). $\lambda = 2289$.

Tabelle 7. Bande (3, 4). $\lambda = 2289$.

m	$R_1(m)$			$Q_1(m)$			$R_2(m)$			$Q_2(m)$			m
	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	
1	—	—	—	—	—	—	2282,79	43 792,5	2,4	—	—	—	1
2	2289,01	43 673,5	2,5	2289,27	43 668,6	− 0,6	2282,66	43 794,9	2,4	—	43 790,1	− 1,0	2
3	2288,88	43 676,0	4,0	2289,30	43 668,0	+ 0,6	2282,54	43 797,3	3,8	—	43 789,1	+ 0,8	3
4	2288,67	43 680,0	4,5	2289,27	43 668,6	1,4	2282,34	43 801,1	3,9	—	43 789,9	1,2	4
5	2288,43	43 684,5	5,0	2289,19	43 670,0	2,0	2282,13	43 805,0	5,2	2282,86	43 791,1	1,4	5
6	2288,17	43 689,5	5,4	2289,08	43 672,0	1,5	2281,87	43 810,2	5,5	2282,79	43 792,5	2,4	6
7	2287,89	43 694,9	6,1	2289,01	43 673,5	2,5	2281,58	43 815,7	6,0	2282,66	43 794,9	2,4	7
8	2287,57	43 701,0	6,5	2288,88	43 676,0	4,0	2281,27	43 821,7	6,6	2282,54	43 797,3	3,8	8
9	2287,23	43 707,5	6,9	2288,67	43 680,0	3,3	2280,92	43 828,3	6,6	2282,34	43 801,1	3,9	9
10	2286,87	43 714,4	7,5	2288,49	43 683,3	4,1	2280,58	43 834,9	7,9	2282,13	43 805,0	5,2	10
11	2286,47	43 721,9	7,9	2288,26	43 687,4	4,2	2280,17	43 842,8	9,4	2281,87	43 810,2	5,5	11
12	2286,06	43 729,8	7,7	2288,06	43 691,6	4,6	2279,68	43 852,2	10,0	2281,58	43 815,7	6,0	12
13	2285,65	43 737,5	8,8	2287,83	43 696,2	5,8	2279,16	43 862,2	9,7	2281,27	43 821,7	6,6	13
14	2285,20	43 746,3	9,9	2287,55	43 702,0	6,3	2278,66	43 871,9	10,8	2280,92	43 828,3	6,6	14
15	2284,69	43 756,2	10,3	2287,19	43 708,3	6,1	2278,10	43 882,7	11,2	2280,58	43 834,9	7,9	15
16	2284,14	43 766,5	10,5	2286,87	43 714,4	7,5	2277,62	43 893,9	12,0	2280,17	43 842,8	9,4	16
17	2283,59	43 777,0	10,7	2286,47	43 721,9	7,8	2276,89	43 905,9	12,8	2279,68	43 852,2	10,0	17
18	2283,04	43 787,7	11,4	2286,06	43 729,8	7,7	2276,23	43 918,7	13,1	2279,16	43 862,2	9,7	18
19	2282,45	43 799,1	12,1	2285,65	43 737,5	8,8	2275,55	43 931,8	13,9	2278,66	43 871,9	10,8	19
20	2281,82	43 811,2	12,4	2285,20	43 746,3	9,9	2274,83	43 945,7	15,3	2278,10	43 882,7	11,2	20
21	2281,17	43 823,6	13,3	2284,69	43 756,2	10,3	2274,09	43 960,0	14,9	2277,62	43 893,9	12,0	21
22	2280,48	43 836,9	15,3	2284,14	43 766,5	10,5	2273,32	43 974,9	15,5	2276,89	43 905,9	12,8	22
23	2279,68	43 852,2	14,5	2283,54	43 778,1	11,3	2272,52	43 990,4	15,9	2276,23	43 918,7	13,1	23
24	2278,93	43 866,7	16,0	2282,95	43 789,4	12,0	2271,70	44 006,3	17,6	2275,55	43 931,8	13,9	24
25	2278,10	43 882,7	15,2	2282,22	43 801,4	12,8	2270,79	44 023,9	18,0	2274,83	43 945,7	14,3	25
26	2277,31	43 897,9	17,1	2281,66	43 814,2	14,0	2269,86	44 041,9	—	2274,09	43 960,0	14,9	26
27	2276,42	43 915,0	16,8	2280,92	43 828,2	14,6	—	—	—	2273,32	43 974,9	15,5	27
28	2275,55	43 931,8	17,0	2280,17	43 842,8	14,4	—	—	—	2272,52	43 990,4	15,9	28
29	2274,67	43 948,8	19,0	2279,42	43 857,2	14,7	—	—	—	2271,70	44 006,3	17,6	29
30	2273,69	43 967,8	18,5	2278,66	43 871,9	15,2	—	—	—	2270,79	44 023,9	18,0	30
31	2272,72	43 986,3	20,0	2277,87	43 887,1	15,9	—	—	—	2269,86	44 041,9	—	31
32	2271,70	44 006,3	18,6	2276,93	43 903,0	15,7	—	—	—	—	—	—	32
33	2270,74	44 024,9	21,1	2276,23	43 918,7	17,8	—	—	—	—	—	—	33
34	2269,65	44 046,0	—	2275,31	43 936,5	19,1	—	—	—	—	—	—	34
35	—	—	—	2274,32	43 955,6	19,3	—	—	—	—	—	—	35
36	—	—	—	2273,32	43 974,9	19,2	—	—	—	—	—	—	36
37	—	—	—	2272,33	43 994,1	20,5	—	—	—	—	—	—	37
38	—	—	—	2271,27	44 014,6	21,5	—	—	—	—	—	—	38
39	—	—	—	2270,16	44 036,1		—	—	—	—	—	—	39

Tabelle 8a.

m	$\Delta F(m) = R_1(m+1) - Q_1(m)$								$\Delta F(m) = Q_1(m+1) - P_1(m)$			$\Delta F(m) = R_1'(m+1) - R_1(m)$			m
	(0, 0)	(0, 1)	(0, 2)	(1, 0)	(1, 1)	(1, 4)	(2, 3)	(3, 4)	(0, 0)	(0, 1)	(0, 2)	(0, 0)	(0, 1)	(0, 2)	
	2269	2368	2477	2154	2244	2558	2316	2289	2269	2368	2477	2269	2368	2477	
1	—	—	4,0 G	3,8	—	3,8 G	—	—	3,8	3,9	4,3 G	—	3,9	—	1
2	8,6	7,3	7,6 G	7,7	7,2	7,8 G	7,7	7,4	7,6	7,6	7,9 G	7,7	7,5	—	2
3	11,8	—	11,8 G	11,3	—	11,4 G	—	12,0	11,8	11,6	12,1 G	11,9	11,9	—	3
4	16,2	—	15,8 G	15,6	—	15,6 G	—	15,9	16,2	13,3	15,6 G	16,2	16,2	—	4
5	19,9	—	20,2 G	19,4	—	19,5 G	19,6	19,5	20,0	19,4	19,8 G	20,3	20,0	19,3 G	5
6	24,0	23,8	23,8 G	23,5	22,7	23,5 G	23,4	22,9	24,0	24,0	23,4 G	24,2	23,9	23,9 G	6
7	27,4	27,7	27,9 G	27,6	27,4	27,7 G	26,8	27,5	27,8	27,7	28,0 G	27,6	27,9	27,7 G	7
8	31,7	31,8	31,8 G	31,5	31,5	31,5 G	31,2	31,5	31,9	32,1	31,7 G	32,0	31,4	31,8 G	8
9	35,8	35,8	35,9 G	35,6	35,4	35,4 G	35,5	34,4	35,8	35,8	—	35,8	35,9	34,8 G	9
10	39,5	39,9	39,8 G	38,9	39,2	39,2 G	39,8	38,6	39,7	39,7	39,6 G	39,9	39,9	39,4 G	10
11	43,8	44,1	43,7 G	43,1	43,1	43,2 G	44,2	42,4	43,6	43,9	43,8 G	43,5	44,2	43,5 G	11
12	47,7	48,2	44,7 G	46,9	47,5	47,1 G	48,3	45,9	47,5	47,5	47,5 G	47,8	48,3	47,1 G	12
13	51,7	52,0	51,6 G	51,5	51,5	51,3 G	52,2	50,1	51,6	51,7	51,6 G	51,7	51,8	51,5 G	13
14	55,9	55,9	55,6 G	55,5	54,9	55,1 G	55,4	54,2	55,6	55,6	55,6 G	56,1	55,6	55,2 G	14
15	59,5	59,8	59,7 G	59,3	59,3	59,2 G	58,6	58,2	59,7	59,3	59,3 G	59,8	59,3	59,3 G	15
16	63,3	63,9	63,6 G	63,1	63,0	63,0 G	62,5	62,6	63,6	64,8	63,2 G	63,1	63,6	63,1 G	16
17	67,8	68,0	67,6 G	66,8	67,1	67,1 G	65,5	65,8	67,5	67,4	67,4 G	68,0	67,4	67,4 G	17
18	71,0	71,2	71,5 G	70,9	71,1	70,8 G	69,7	69,3	71,4	71,2	71,2 G	71,4	71,2	71 2 G	18
19	75,7	75,3	75,2 G	74,7	74,7	74,9 G	74,2	73,7	75,2	74,8	75,3 G	75,5	75,4	75,2 G	19
20	80,0	79,0	79,3 G	78,3	78,2	78,7 G	78,2	77,3	78,9	79,3	79,4 G	79,7	79,6	79,2 G	20
21	83,8	83,0	83,3 G	82,5	83,0	82,7 G	82,1	80,7	83,1	83,0	83,2 G	83,5	82,5	83,3 G	21
22	87,2	86,2	87,2 G	86,2	86,4	86,6 G	86,0	85,7	87,3	87,1	86,9 G	87,5	86,6	86,8 G	22
23	91,7	91,2	91,3 G	90,1	90,0	90,4 G	89,9	88,6	91,4	90,8	90,6 G	91,4	91,7	91,1 G	23
24	94,4	94,4	95,3 G	94,1	93,3	94,3 G	93,3	93,3	95,2	94,1	95,0 G	94,9	94,6	95,0 G	24
25	98,5	99,3	99,3 G	98,5	97,5	98,2 G	96,5	96,5	99,3	99,0	98,8 G	99,6	99,3	98,8 G	25
26	102,9	102,9	103,0 G	101,8	101,8	102,5 G	100,7	100,8	103,2	102,6	102,9 G	102,7	103,1	102,9 G	26
27	106,5	107,3	107,1 G	105,4	105,7	105,7 G	104,4	103,6	106,8	108,2	106,5 G	107,0	106,6	106,7 G	27
28	110,3	110,0	111,1 G	109,2	109,8	109,9 G	108,6	106,0	111,0	110,8	110,5 G	111,1	111,0	110,0 G	28
29	114,4	114,3	114,9 G	113,8	112,5	113,5 G	112,4	110,6	—	114,6	114,3 G	115,6	114,9	114,6 G	29
30	119,7	117,8	119,2 G	117,5	117,2	117,4 G	116,9	114,4	—	—	118,4 G	118,8	118,5	118,3 G	30
[illegible]	122,2	122,6	122,6 G	122,5	120,9	120,6 G	120,5	119,2	—	—	—	122,9	123,0	121,9 G	31
32	127,1	125,7	126,4 G	125,1	125,3	124,8 G	124,3	121,9	—	—	—	126,9	126,2	125,1 G	32

30	119,7	117,8	119,2 G	117,5	117,2	117,4 G	116,9	114,4	—	—	118,4 G	118,8	118,3 G	118,3 G	30
"	122,2	122,6	122,6 G	122,5	120,9	120,6 G	120,5	119,2	—	—	—	122,9	123,0	121,9 G	31
31															
32	127,1	125,7	126,4 G	125,1	125,3	124,8 G	124,3	121,9	—	—	—	126,9	126,3	125,1 G	32
33	132,3	130,6	130,7 G	130,4	129,8	129,1 G	128,6	127,3	—	—	—	129,1	131,1	130,4 G	33
34	134,8	134,1	134,9 G	132,2	132,8	—	131,3	—	—	—	—	133,2	133,9	134,0 G	34
35	138,4	137,8	138,2 G	137,9	136,3	—	134,8	—	—	—	—	137,6	139,0	138,0 G	35
36	143,1	141,8	142,0 G	142,0	140,7	—	139,5	—	—	—	—	141,6	143,0	141,9 G	36
37	146,2	146,3	145,8 G	145,0	145,0	—	143,8	—	—	—	—	145,7	145,7	145,7 G	37
38	150,0	149,3	149,2 G	148,2	150,7	—	147,6	—	—	—	—	150,6	149,8	149,3 G	38
39	152,9	153,5	154,0 G	150,9	153,5	—	—	—	—	—	—	153,7	153,8	153,4 (G)	39
40	157,5	157,5	157,5 G	156,3	158,7	—	—	—	—	—	—	157,3	157,7	156,9 (G)	40
41	161,7	162,0	161,5 G	160,9	160,2	—	—	—	—	—	—	161,1	161,8	160,5 (G)	41
42	165,0	165,8	165,1 G	—	—	—	—	—	—	—	—	164,1	165,6	164,1 (G)	42
43	169,0	169,2	169,4 G	—	—	—	—	—	—	—	—	168,8	169,3	167,5 (G)	43
44	172,7	173,7	172,2 (G)	—	—	—	—	—	—	—	—	172,4	173,5	170,2 (G)	44
45	177,0	177,3	176,6 (G)	—	—	—	—	—	—	—	—	176,7	176,7	176,1	45
46	181,1	180,8	179,8 (G)	—	—	—	—	—	—	—	—	180,6	—	179,4	46
47	184,7	184,3	183,8 (G)	—	—	—	—	—	—	—	—	184,2	—	183,4	47
48	188,4	188,2	187,6 (G)	—	—	—	—	—	—	—	—	188,2	—	187,8	48
49	191,8	192,2	190,0	—	—	—	—	—	—	—	—	192,1	—	192,5	49
50	195,7	196,1	195,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	197,5	50
51	200,0	199,3	198,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	200,7	51
52	203,9	203,3	203,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	207,2	52
53	207,6	207,0	206,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	208,4	53
54	211,0	210,6	212,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	211,7	54
55	215,5	215,2	216,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	214,3	55
56	219,5	219,2	219,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	218,7	56
57	—	222,8	224,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	222,6	57
58	—	226,7	227,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	225,6	58
59	—	230,9	231,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	229,5	59
60	—	234,3	234,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	233,1	60
61	—	237,6	236,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	236,9	61
62	—	241,3	240,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	241,3	62
63	—	—	245,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	244,0	63
64	—	—	249,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	248,2	64
65	—	—	252,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	251,2	65
66	—	—	256,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	255,6	66
67	—	—	258,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	259,4	67
68	—	—	263,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	262,9	68
69	—	—	268,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	69
70	—	—	270,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	70

Tabelle 8b.

m	$\Delta F(m) = R_2(m+1) - Q_2(m)$								$\Delta F(m) = Q_2(m+1) - P_2(m)$			$\Delta F(m) = R_2'(m+1) - R_2(m)$			m
	(0, 0)	(0, 1)	(0, 2)	(1, 0)	(1, 1)	(1, 4)	(2, 3)	(3, 4)	(0, 0)	(0, 1)	(0, 2)	(0, 0)	(0, 1)	(0, 2)	
	2269	2368	2477	2154	2244	2558	2316	2289	2269	2368	2477	2269	2368	2477	
1	3,7	3,8	3,9 G	—	—	4,0 G	—	—	—	3,8	3,2 G	3,9	3,0	—	1
2	7,6	7,7	7,8 G	6,7	—	8,1 G	—	—	7,6	7,4	7,5 G	7,7	6,3	—	2
3	11,8	11,8	11,8 G	11,7	11,5	11,2 G	—	—	11,8	11,1	11,2 G	11,7	11,7	—	3
4	16,1	16,3	15,5 G	15,4	16,2	16,3 G	—	—	16,2	15,2	14,5 G	16,2	16,4	—	4
5	20,0	20,1	19,9 G	19,5	—	19,5 G	—	19,1	20,1	20,1	19,9 G	20,0	20,0	—	5
6	23,9	23,8	23,8 G	23,6	24,7	23,7 G	22,9	23,2	23,8	23,7	23,9 G	23,9	24,1	—	6
7	27,7	28,0	27,9 G	27,7	28,7	27,4 G	27,6	26,8	27,7	27,2	27,9 G	27,4	27,4	—	7
8	31,8	32,3	31,8 G	30,8	32,2	31,7 G	31,6	31,0	31,7	31,4	31,7 G	32,5	31,6	—	8
9	35,8	36,2	35,8 G	35,1	35,3	36,0 G	34,8	33,8	35,4	35,9	35,5 G	35,8	34,7	—	9
10	40,1	40,0	39,9 G	39,5	40,2	39,3 G	38,6	37,8	39,9	39,3	39,4 G	39,9	38,1	—	10
11	44,0	44,2	44,1 G	43,8	43,2	43,3 G	43,0	42,0	43,6	43,9	43,6 G	43,7	42,6	—	11
12	47,1	48,0	47,7 G	47,1	48,0	47,4 G	47,2	46,5	47,7	47,7	47,5 G	47,9	46,7	46,9 G	12
13	51,6	51,6	51,8 G	50,8	51,3	51,2 G	50,7	50,2	51,7	51,6	51,5 G	51,7	50,5	51,3 G	13
14	56,1	55,3	55,8 G	55,4	54,8	55,4 G	54,4	53,4	55,6	55,4	55,5 G	53,6	54,8	55,5 G	14
15	59,7	59,0	59,9 G	59,1	58,4	59,0 G	58,3	59,0	59,6	59,6	59,8 G	59,7	59,1	60,2 G	15
16	64,0	63,1	63,3 G	62,8	62,0	63,0 G	62,7	63,1	63,6	62,8	63,4 G	63,9	63,7	62,8 G	16
17	67,9	66,7	67,6 G	66,7	65,3	67,2 G	66,1	66,5	67,3	67,0	67,4 G	66,9	67,2	67,6 G	17
18	71,3	70,6	71,6 G	70,7	69,6	71,0 G	70,1	69,6	71,5	70,6	71,1 G	71,2	71,2	71,4 G	18
19	75,8	74,4	75,6 G	75,1	74,0	75,1 G	73,2	73,8	75,9	74,7	74,8 G	75,6	75,7	75,3 G	19
20	78,8	78,7	79,5 G	78,6	77,9	78,4 G	78,5	77,3	79,4	78,8	79,0 G	79,1	79,7	79,4 G	20
21	83,6	82,6	83,5 G	82,3	82,0	82,7 G	84,8	81,0	83,6	83,1	82,9 G	83,8	83,0	83,2 G	21
22	87,3	86,0	87,6 G	86,5	85,5	86,7 G	85,6	84,5	87,4	86,8	86,9 G	87,2	87,3	86,9 G	22
23	91,2	91,1	91,3 G	90,2	89,7	90,7 G	88,3	87,6	91,3	91,1	90,7 G	91,5	92,1	90,6 G	23
24	95,2	95,0	95,4 G	94,7	94,2	94,3 G	92,1	92,1	95,3	94,2	95,1 G	95,1	95,1	95,3 G	24
25	98,8	98,9	99,1 G	98,0	98,3	98,6 G	95,5	96,2	99,0	98,3	98,6 G	99,3	98,7	98,9 G	25
26	102,8	102,4	103,1 G	101,9	102,7	102,3 G	98,1	—	102,6	102,4	102,3 G	103,3	103,3	102,5 G	26
27	107,3	106,6	107,0 G	105,7	105,6	105,9 G	104,8	—	106,7	106,5	106,7 G	106,4	107,6	106,6 G	27
28	110,5	110,8	111,1 G	110,1	109,1	110,1 G	108,0	—	110,4	109,5	110,5 G	111,5	111,3	111,3(G)	28
29	114,9	115,4	115,0 G	114,9	112,7	114,2 G	112,8	—	114,7	114,5	113,8 G	115,2	114,3	115,1(G)	29
30	117,6	118,5	119,0 G	117,3	117,0	117,9 G	115,8	—	118,2	118,4	118,4 G	—	118,3	119,2(G)	30
31	122,4	122,9	122,8 G	122,6	121,6	121,7 G	120,8	—	123,0	122,3	122,3 G	—	122,9	122,3(G)	31
32	125,9	126,7	126,6 G	125,8	125,5	125,5 G	125,0	—	126,2	126,7	126,0 G	—	126,6	125,8(G)	32
33	130,8	130,5	130,7 G	129,5	129,6	129,4 G	127,6	—	130,2	129,8	130,0 G	—	130,7	129,5(G)	33

32	129,8	129,7	129,8 G	129,8	129,5	129,5 G	129,0	—	126,2	126,7	126,0 G	—	126,6	125,8 (G)	32
33	130,8	130,5	130,7 G	129,5	129,6	129,4 G	127,6	—	130,2	129,8	130,0 G	—	130,7	129,5 (G)	33
34	134,5	134,8	134,7 G	—	134,0	—	131,6	—	134,8	133,3	134,0 G	—	134,6	132,7 (G)	34
35	138,2	139,0	138,3 G	—	—	—	135,7	—	137,4	137,5	137,7 G	—	138,2	137,9 (G)	35
36	142,4	142,7	142,4 G	—	—	—	140,0	—	141,3	141,7	141,9 G	—	142,4	142,1 (G)	36
37	146,8	146,2	145,8 G	—	—	—	143,4	—	145,4	145,4	145,6 G	—	145,8	144,9 (G)	37
38	150,1	150,2	150,1 G	—	—	—	—	—	149,4	149,7	149,4 G	—	149,5	149,6 (G)	38
39	153,7	154,3	154,0 G	—	—	—	—	—	153,3	154,1	153,2 G	—	153,5	155,1 (G)	39
40	158,3	158,1	157,8 G	—	—	—	—	—	—	157,3	156,9 G	—	157,4	157,9 (G)	40
41	162,0	161,9	161,8 G	—	—	—	—	—	—	160,6	160,8 G	—	160,7	161,7 (G)	41
42	164,8	165,7	165,4 G	—	—	—	—	—	—	165,1	165,3 (G)	—	164,5	164,8 (G)	42
43	169,2	169,8	169,2 G	—	—	—	—	—	—	169,5	169,0 (G)	—	168,8	167,9 (G)	43
44	172,7	172,6	171,5 (G)	—	—	—	—	—	—	171,9	173,1 (G)	—	—	171,2 (G)	44
45	176,6	177,2	175,8 (G)	—	—	—	—	—	—	176,2	176,0	—	—	177,5	45
46	180,6	180,0	180,2	—	—	—	—	—	—	180,6	179,0	—	—	179,9	46
47	184,4	184,0	185,0	—	—	—	—	—	—	183,9	183,4	—	—	183,8	47
48	188,2	188,0	188,7	—	—	—	—	—	—	188,3	187,0	—	—	187,9	48
49	191,7	191,9	193,6	—	—	—	—	—	—	192,2	191,6	—	—	192,6	49
50	195,8	196,1	197,2	—	—	—	—	—	—	196,5	194,7	—	—	195,6	50
51	198,9	199,8	201,9	—	—	—	—	—	—	199,4	198,6	—	—	200,1	51
52	202,0	203,6	204,5	—	—	—	—	—	—	202,5	201,6	—	—	204,3	52
53	—	207,4	209,2	—	—	—	—	—	—	206,1	206,4	—	—	206,6	53
54	—	211,5	212,9	—	—	—	—	—	—	211,5	211,5	—	—	210,4	54
55	—	215,0	215,2	—	—	—	—	—	—	215,2	216,2	—	—	215,2	55
56	—	219,0	218,6	—	—	—	—	—	—	218,5	218,9	—	—	219,1	56
57	—	222,3	222,6	—	—	—	—	—	—	222,3	222,3	—	—	222,6	57
58	—	225,8	226,6	—	—	—	—	—	—	226,1	227,0	—	—	227,3	58
59	—	230,2	229,9	—	—	—	—	—	—	230,6	231,0	—	—	229,5	59
60	—	233,0	333,8	—	—	—	—	—	—	233,9	233,5	—	—	234,0	60
61	—	237,2	237,5	—	—	—	—	—	—	237,2	236,3	—	—	237,6	61
62	—	240,5	241,0	—	—	—	—	—	—	—	240,1	—	—	241,6	62
63	—	244,9	244,7	—	—	—	—	—	—	—	244,3	—	—	—	63
64	—	—	249,3	—	—	—	—	—	—	—	248,6	—	—	—	64
65	—	—	253,3	—	—	—	—	—	—	—	252,3	—	—	—	65
66	—	—	256,2	—	—	—	—	—	—	—	255,3	—	—	—	66
67	—	—	259,4	—	—	—	—	—	—	—	258,5	—	—	—	67
68	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	263,8	—	—	—	68
69	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	268,0	—	—	—	69
70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	270,6	—	—	—	70
71	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	273,7	—	—	—	71
72	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	277,9	—	—	—	72

Tabelle 9a.

m	$\Delta f_1(m) = R_1(m+1) - Q_1(m+1)$										$\Delta f_1(m) = Q_1(m) - P_1(m)$			$\Delta f_1(m) = R_1'(m+2) - R_1(m+2)$			m
	(0, 0)	(1, 0)	(0, 1)	(1, 1)	(0, 2)	(0, 3)	(2, 3)	(0, 4)	(1, 4)	(3, 4)	(0, 0)	(0, 1)	(0, 2)	(0, 0)	(0, 1)	(0, 2)	
	2269	2154	2368	2244	2477	2594	2316	2721	2558	2289	2269	2368	2477	2269	2368	2477	
1	4,8	4,9	4,4	4,9	4,6 G	4,7 G	4,7	4,8 G	4,9 G	4,9	—	4,5	5,0 G	4,9	4,6	—	1
2	8,3	8,2	—	—	8,4 G	7,9 G	—	8,5 G	8,1 G	8,0	8,3	8,7	8,7 G	8,4	8,5	—	2
3	11,8	11,8	—	—	11,5 G	12,1 G	—	11,3 G	11,0 G	11,4	11,8	12,1	11,8 G	11,8	12,3	—	3
4	15,5	15,5	—	—	15,5 G	16,1 G	15,2	15,2 G	14,6 G	14,5	15,5	14,6	15,3 G	15,9	15,5	—	4
5	18,7	18,7	19,1	18,6	18,6 G	18,4 G	18,3	18,2 G	18,0 G	17,5	18,8	18,5	18,2 G	18,9	19,2	—	5
6	22,0	22,2	21,4	21,6	22,0 G	21,5 G	21,4	21,4 G	21,4 G	21,4	22,0	21,6	21,6 G	22,2	21,6	—	6
7	25,8	25,9	25,7	25,6	25,3 G	25,1 G	25,4	24,9 G	24,8 G	25,0	26,2	25,7	25,4 G	26,1	25,3	—	7
8	29,2	29,4	28,9	29,0	28,7 G	28,2 G	28,2	28,3 G	28,0 G	27,5	29,4	29,2	28,6 G	29,2	28,8	—	8
9	32,5	32,8	32,4	32,5	32,0 G	31,6 G	32,0	31,6 G	31,2 G	31,1	32,5	32,4	—	32,9	32,4	—	9
10	36,2	35,8	36,0	36,1	35,5 G	35,0 G	35,8	34,8 G	34,5 G	34,5	36,4	35,8	35,3 G	35,9	36,1	—	10
11	39,3	39,3	39,6	39,4	38,7 G	38,4 G	39,8	38,0 G	37,8 G	38,2	39,1	39,4	38,8 G	39,4	39,7	—	11
12	43,5	43,0	43,1	43,1	42,0 G	41,9 G	43,0	41,3 G	41,3 G	41,3	43,3	42,4	41,8 G	43,5	42,9	—	12
13	46,4	46,7	46,1	46,1	45,4 G	44,9 G	46,8	44,5 G	44,3 G	44,3	46,3	45,8	45,4 G	46,6	45,8	—	13
14	50,7	50,1	49,8	49,6	48,7 G	48,3 G	49,6	48,0 G	47,9 G	47,9	49,4	49,5	48,7 G	50,0	49,3	49,0 G	14
15	53,2	53,7	52,9	52,8	52,4 G	51,6 G	51,3	51,3 G	51,1 G	52,1	53,4	52,4	52,0 G	53,0	52,6	51,9 G	15
16	56,5	56,9	56,4	56,5	55,6 G	54,6 G	54,7	54,3 G	54,4 G	55,1	56,8	56,3	55,2 G	56,7	55,8	55,9 G	16
17	60,0	59,6	59,9	59,6	58,7 G	58,1 G	58,1	57,8 G	57,9 G	57,9	59,7	59,3	58,5 G	60,4	59,9	59,0 G	17
18	63,4	63,4	62,6	62,7	62,2 G	61,4 G	61,4	60,9 G	60,8 G	61,6	63,8	62,6	61,9 G	63,2	62,7	62,2 G	18
19	67,4	67,3	65,5	65,6	65,2 G	65,0 G	65,0	64,2 G	64,3 G	64,9	66,9	65,0	65,3 G	67,1	66,1	66,6 G	19
20	70,8	69,9	69,2	69,8	68,9 G	68,4 G	68,6	67,3 G	67,4 G	67,4	69,7	69,5	69,0 G	70,5	68,7	68,8 G	20
21	74,2	73,6	72,9	73,0	72,1 G	71,6 G	71,5	70,7 G	70,7 G	70,4	73,5	72,9	72,0 G	74,5	73,3	72,0 G	21
22	77,1	76,7	75,4	75,6	75,5 G	75,1 G	75,1	73,7 G	74,0 G	74,1	77,2	76,3	75,2 G	76,8	75,9	75,6 G	22
23	80,4	80,6	79,5	79,3	79,0 G	78,0 G	77,8	77,1 G	77,3 G	77,3	80,1	79,1	78,3 G	80,9	79,7	78,8 G	23
24	83,0	83,9	83,1	82,5	82,1 G	80,8 G	80,9	80,5 G	80,3 G	81,3	83,8	82,8	81,8 G	84,1	83,1	81,7 G	24
25	87,2	87,5	85,7	86,4	85,7 G	84,5 G	83,9	83,5 G	83,7 G	83,7	88,0	85,4	85,2 G	87,0	85,9	85,3 G	25
26	90,4	90,1	90,7	89,2	88,6 G	87,8 G	87,4	86,8 G	87,1 G	86,8	90,7	90,4	88,7 G	90,9	90,0	88,4 G	26
27	93,6	93,5	91,8	92,5	92,4 G	91,3 G	91,0	84,8 G	89,9 G	89,0	93,9	93,7	91,8 G	94,4	92,8	91,9 G	27
28	96,5	96,8	95,7	95,4	95,4 G	94,5 G	94,3	93,2 G	93,3 G	91,6	97,2	96,5	94,8 G	97,7	96,3	95,0 G	28
29	102,0	101,0	99,2	99,3	98,7 G	97,5 G	97,4	96,0 G	96,1 G	95,9	—	99,5	98,1 G	101,1	99,9	97,9 G	29
30	103,6	104,2	102,3	102,4	102,4 G	100,5 G	101,0	99,4 G	98,7 G	99,2	—	—	101,5 G	104,3	102,7	101,7 G	30
31	107,1	107,8	106,4	106,3	105,0 G	104,1 G	104,3	102,7 G	102,3 G	103,3	—	—	—	106,9	107,0	104,8 G	31

30	103,6	104,2	102,3	102,4	102,4 G	100,5 G	101,0	99,4 G	98,7 G	99,2	—	—	101,5 G	104,3	102,7	101,7 G	30
31	107,1	107,8	106,4	106,3	105,0 G	104,1 G	104,3	102,7 G	102,3 G	103,3	—	—	—	106,9	107,0	104,8 G	31
32	113,3	112,0	108,8	109,2	108,6 G	107,7 G	108,3	105,9 G	106,0 G	106,2	—	—	—	110,1	109,3	108,1 G	32
33	115,0	114,3	113,1	112,6	112,3 G	110,7 G	110,3	109,2 G	—	109,5	—	—	—	113,4	112,9	111,4 G	33
34	117,1	117,9	115,8	116,1	115,1 G	113,9 G	113,3	112,5 G	—	—	—	—	—	116,3	117,0	114,9 G	34
35	121,5	122,0	119,0	119,0	118,0 G	117,0 G	116,9	115,6 G	—	—	—	—	—	120,0	120,2	117,9 G	35
36	125,2	124,5	123,0	123,2	121,3 G	120,6 G	120,7	118,7 G	—	—	—	—	—	124,7	122,4	121,1 G	36
37	127,5	127,3	125,7	127,8	124,6 G	—	124,0	121,8 G	—	—	—	—	—	128,1	126,2	124,7 G	37
38	130,3	129,0	129,0	129,7	127,6 G	—	127,1	125,0 G	—	—	—	—	—	131,1	129,3	127,4 (G)	38
39	133,7	133,9	132,3	134,4	131,2 G	—	—	128,2 G	—	—	—	—	—	133,5	132,5	130,6 (G)	39
40	137,2	137,5	135,9	135,7	134,3 G	—	—	131,4 G	—	—	—	—	—	136,6	135,7	133,3 (G)	40
41	140,1	141,2	139,8	139,8	137,6 G	—	—	134,7 G	—	—	—	—	—	139,4	139,6	136,5 (G)	41
42	143,6	—	142,6	—	140,8 G	—	—	138,0 G	—	—	—	—	—	143,4	142,7	138,9 (G)	42
43	147,4	—	146,0	—	144,4 G	—	—	141,0 G	—	—	—	—	—	147,1	145,8	142,4	43
44	150,1	—	149,1	—	146,6 (G)	—	—	144,3 G	—	—	—	—	—	149,8	148,5	146,1	44
45	154,2	—	152,9	—	150,1 (G)	—	—	—	—	—	—	—	—	153,7	—	149,7	45
46	157,0	—	154,8	—	152,7 (G)	—	—	—	—	—	—	—	—	156,5	—	152,3	46
47	160,7	—	158,3	—	156,6 (G)	—	—	—	—	—	—	—	—	160,5	—	156,8	47
48	163,7	—	161,9	—	158,9	—	—	—	—	—	—	—	—	164,0	—	161,4	48
49	165,8	—	165,2	—	161,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	163,8	49
50	170,0	—	168,0	—	165,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	167,9	50
51	173,4	—	170,6	—	168,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	172,2	51
52	176,9	—	174,3	—	171,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	173,8	52
53	180,0	—	177,1	—	175,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	175,4	53
54	182,9	—	180,9	—	180,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	178,4	54
55	187,3	—	184,5	—	183,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	182,5	55
56	—	—	187,8	—	186,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	184,6	56
57	—	—	190,9	—	189,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	187,7	57
58	—	—	194,2	—	192,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	190,9	58
59	—	—	197,6	—	195,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	194,5	59
60	—	—	200,6	—	196,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	196,9	60
61	—	—	203,5	—	200,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	200,9	61
62	—	—	—	—	204,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	202,8	62
63	—	—	—	—	207,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	206,6	63
64	—	—	—	—	209,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	208,9	64
65	—	—	—	—	213,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	212,4	65
66	—	—	—	—	215,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	216,0	66
67	—	—	—	—	219,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	218,4	67
68	—	—	—	—	223,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	68
69	—	—	—	—	225,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	69
70	—	—	—	—	228,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	70

Tabelle 9b.

m	$\Delta f_2(m) = R_2(m+1) - Q_2(m+1)$										$\Delta f_2(m) = Q_2(m) - P_2(m)$			$\Delta f_2(m) = R_2'(m+2) - R_2(m+2)$			m
	(0, 0)	(1, 0)	(0, 1)	(1, 1)	(0, 2)	(0, 3)	(2, 3)	(0, 4)	(1, 4)	(3, 4)	(0, 0)	(0, 1)	(0, 2)	(0, 0)	(0, 1)	(0, 2)	
	2269	2154	2368	2244	2477	2594	2316	2721	2558	2289	2269	2368	2477	2269	2368	2477	
1	5,0	3,9	5,0	—	4,9 G	4,6 G	—	4,8 G	4,9 G	—	—	—	4,2 G	5,1	3,6	—	1
2	8,6	7,1	8,2	8,2	8,1 G	8,6 G	—	7,9 G	8,4 G	—	8,6	7,9	7,8 G	8,5	8,1	—	2
3	12,3	11,3	11,8	11,8	11,4 G	11,7 G	—	11,2 G	11,2 G	—	12,3	11,1	10,8 G	12,4	11,9	—	3
4	15,3	15,0	15,3	—	14,6 G	14,5 G	—	14,4 G	14,3 G	13,9	15,4	14,2	13,6 G	15,3	15,2	—	4
5	18,4	18,4	17,7	18,8	18,1 G	17,5 G	17,5	17,7 G	18,0 G	17,7	18,5	17,7	18,1 G	18,4	18,0	—	5
6	21,7	21,2	21,7	21,5	21,3 G	21,2 G	21,0	20,8 G	20,8 G	20,8	21,6	21,6	21,4 G	21,4	21,1	—	6
7	25,0	24,9	25,3	25,2	24,6 G	24,7 G	24,7	24,1 G	24,1 G	24,4	25,0	24,5	24,6 G	25,7	24,6	—	7
8	28,6	27,3	28,7	28,6	27,9 G	28,7 G	28,0	27,2 G	27,4 G	27,2	28,5	27,8	27,8 G	28,6	27,2	—	8
9	32,7	32,1	31,7	31,7	31,4 G	30,5 G	30,5	30,4 G	30,8 G	29,9	32,3	31,4	31,1 G	32,5	29,8	—	9
10	35,0	35,6	35,2	35,2	34,5 G	33,8 G	33,8	33,7 G	33,8 G	32,6	34,8	33,5	34,0 G	34,7	33,6	34,8 G	10
11	38,9	38,6	38,1	38,4	38,0 G	37,6 G	37,6	37,1 G	37,2 G	36,5	38,5	37,8	37,5 G	39,7	36,8	37,2 G	11
12	41,6	41,9	41,7	41,7	41,0 G	40,6 G	40,6	40,2 G	40,1 G	40,5	42,2	41,4	40,8 G	41,7	40,6	40,5 G	12
13	45,1	44,7	44,6	44,4	44,4 G	43,9 G	43,8	43,2 G	43,5 G	43,6	45,2	44,6	44,1 G	44,6	44,1	44,1 G	13
14	48,7	48,9	47,8	47,6	47,7 G	47,3 G	47,6	46,6 G	46,7 G	47,8	48,2	48,9	47,4 G	48,7	47,9	48,0 G	14
15	51,8	51,7	50,7	50,8	51,0 G	50,4 G	50,2	49,6 G	59,7 G	51,1	51,7	51,3	50,9 G	51,7	51,3	50,5 G	15
16	55,9	55,2	54,1	54,0	54,1 G	54,1 G	53,5	52,9 G	53,2 G	53,7	55,5	53,8	54,2 G	54,9	54,6	54,1 G	16
17	58,7	58,2	56,8	56,9	57,4 G	57,0 G	56,5	56,0 G	56,4 G	56,5	58,1	57,1	57,2 G	58,6	57,4	57,2 G	17
18	62,1	62,5	60,7	60,8	61,0 G	60,1 G	60,0	59,7 G	49,4 G	59,9	62,3	60,7	60,5 G	61,9	62,0	60,7 G	18
19	65,4	65,3	63,7	64,0	64,0 G	63,5 G	62,6	62,7 G	62,9 G	63,0	65,5	64,0	63,2 G	65,7	64,7	63,9 G	19
20	68,4	68,8	67,5	67,3	67,3 G	66,9 G	67,8	66,0 G	65,6 G	66,1	69,0	67,6	66,8 G	68,6	67,9	67,0 G	20
21	72,2	72,1	70,2	70 5	70,7 G	70,4 G	69,3	69,0 G	69,2 G	69,0	72,2	70,7	70,1 G	72,1	71,5	70,0 G	21
22	75,4	74,9	73,4	73,9	73,9 G	73,0 G	73,0	72,2 G	72,5 G	71,7	75,5	74,2	73,2 G	75,7	74,4	73,2 G	22
23	78,4	78,7	77,3	77,7	77,3 G	76,2 G	74,7	75,7 G	75,6 G	74,5	78,5	77,3	76,7 G	78,3	77,4	77,2 G	23
24	82,0	82,5	81,3	81,2	80,2 G	79,5 G	78,9	78,8 G	78,8 G	78,2	82,1	80,5	79,9 G	82,5	81,1	80,0 G	24
25	84,8	85,2	83,9	84,5	83,7 G	82,6 G	79,6	81,9 G	82,0 G	81,9	85,0	83,3	83,2 G	85,3	84,8	83,1 G	25
26	88,6	88,2	87,3	88,5	86,9 G	86,0 G	84,1	84,9 G	85,2 G	—	88,4	87,3	86,1 G	87,7	88,3	86,5 G	26
27	91,6	92,1	90,8	90,1	90,1 G	89,3 G	88,5	88,2 G	88,2 G	—	91,0	90,7	89,8 G	92,6	91,3	90,3 (G)	27
28	95,7	96,3	94,7	94,0	93,5 G	92,5 G	92,7	91,3 G	91,6 G	—	95,6	93,4	92,9 G	96,0	93,6	93,6 (G)	28
29	98,2	98,6	97,7	96,8	96,8 G	95,7 G	95,4	94,7 G	94,9 G	—	98,0	96,8	95,6 G	—	97,5	97,0 (G)	29
30	101,3	103,0	100,9	100,7	99,9 G	99,0 G	99,2	97,7 G	97,9 G	—	101,9	100,8	99,3 G	—	100,9	99,4 (G)	30
31	104,3	105,4	104,4	104,0	103,2 G	101,2 G	102,3	100,9 G	101,1 G	—	104,9	103,8	102,7 G	—	104,3	102,4 (G)	31
32	108,3	109,1	107,5	107,3	106,5 G	105,4 G	104,3	104,1 G	104,1 G	—	108,6	107,5	105,9 G	—	107,7	105,3 (G)	32
33	112,4	112,2	111,2	111,4	109,7 G	108,6 G	108,1	107,6 G	107,5 G	—	111,8	110,5	109,0 G	—	111,0	107,7 (G)	33
34			114,1	—	113,0 G	111,6 G	111,5	110,6 G	—	—	115,3	112,6	112,3 G	—	113,3	112,6 (G)	34
35															117,7	115,9 (G)	35

33	112,4	112,2	111,2	111,4	109,7 G	108,6 G	108,1	107,6 G	107,5 G	—	111,8	110,5	109,0 G	—	111,0	107,7 (G)	33
34	115,0	—	114,1	—	113,0 G	111.6 G	111,5	110,6 G	—	—	115,3	112,6	112,3 G	—	113,3	112,6 (G)	34
35	119,0	—	118,0	—	116,2 G	114,7 G	115,3	113,6 G	—	—	118,2	116,5	115,6 G	—	117,7	115,9 (G)	35
36	122,4	—	120,7	—	119,0 G	118,1 G	118,4	116,7 G	—	—	121,3	119,7	118,5 G	—	120,3	118,1 (G)	36
37	125,9	—	123,9	—	122,5 G	121,2 G	120,7	119,9 G	—	—	124,5	123,1	122,3 G	—	123,2	122,0 (G)	37
38	128,5	—	127,4	—	126,0 G	124,8 G	—	123,2 G	—	—	127,8	126,9	125,3 G	—	126,6	127,1 (G)	38
39	132,0	—	130,3	—	129,1 G	—	—	126,0 G	—	—	131,6	130,1	128,3 G	—	129,6	129,2 (G)	39
40	135,6	—	134,1	—	132,2 G	—	—	129,3 G	—	—	—	133,3	131,3 G	—	132,9	132,1 (G)	40
41	138,0	—	137,4	—	135,3 G	—	—	132,4 G	—	—	—	136,1	134,3 G	—	136,2	134,8 (G)	41
42	140,9	—	140,2	—	138,5 G	—	—	135,4 G	—	—	—	139,6	138,4 (G)	—	139,2	137,1 (G)	42
43	143,5	—	143,4	—	141,9 G	—	—	139,0 G	—	—	—	143,1	141,7 (G)	—	—	141,6	43
44	147,8	—	145,7	—	143,0 (G)	—	—	141,5 G	—	—	—	145,0	144,6 (G)	—	—	144,7	44
45	151,3	—	149,9	—	148,0	—	—	—	—	—	—	148,9	148,2 (G)	—	—	148,7	45
46	154,3	—	152,0	—	151,2	—	—	—	—	—	—	152,6	150,0	—	—	150,0	46
47	157,6	—	155,8	—	154,8	—	—	—	—	—	—	155,7	153,2	—	—	154,0	47
48	160,9	—	158,9	—	158,0	—	—	—	—	—	—	159,2	156,3	—	—	157,0	48
49	163,7	—	162,5	—	161,7	—	—	—	—	—	—	162,8	159,7	—	—	160,1	49
50	167,0	—	165,3	—	165,7	—	—	—	—	—	—	165,7	163,2	—	—	163,9	50
51	169,8	—	168,8	—	168,3	—	—	—	—	—	—	168,4	165,0	—	—	168,1	51
52	172,7	—	172,3	—	171,3	—	—	—	—	—	—	171,2	168,4	—	—	168,7	52
53	—	—	175,0	—	175,4	—	—	—	—	—	—	173,7	172,6	—	—	172,9	53
54	—	—	177,7	—	177,0	—	—	—	—	—	—	177,7	175,6	—	—	177,0	54
55	—	—	181,5	—	179,0	—	—	—	—	—	—	181,7	180,0	—	—	179,5	55
56	—	—	185,3	—	182,7	—	—	—	—	—	—	184,8	183,0	—	—	182,7	56
57	—	—	187,5	—	186,2	—	—	—	—	—	—	187,5	185,9	—	—	186,9	57
58	—	—	190,9	—	188,7	—	—	—	—	—	—	191,2	189,1	—	—	188,3	58
59	—	—	193,7	—	192,2	—	—	—	—	—	—	194,1	193,3	—	—	192,4	59
60	—	—	196,7	—	195,2	—	—	—	—	—	—	197,6	194,9	—	—	195,3	60
61	—	—	199,8	—	197,8	—	—	—	—	—	—	199,8	196,6	—	—	198,4	61
62	—	—	203,9	—	200,8	—	—	—	—	—	—	—	200,1	—	—	—	62
63	—	—	205,7	—	204,2	—	—	—	—	—	—	—	203,8	—	—	—	63
64	—	—	—	—	208,6	—	—	—	—	—	—	—	207,9	—	—	—	64
65	—	—	—	—	210,9	—	—	—	—	—	—	—	209,9	—	—	—	65
66	—	—	—	—	214,1	—	—	—	—	—	—	—	213,2	—	—	—	66
67	—	—	—	—	217,2	—	—	—	—	—	—	—	215,3	—	—	—	67
68	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	218,9	—	—	—	68
69	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	223,9	—	—	—	69
70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	225,3	—	—	—	70
71	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	227,9	—	—	—	71
72	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	231,4	—	—	—	72
73	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	236,3	—	—	—	73

Berücksichtigt man zu höheren Werten von m gehörige Termdifferenzen, so fallen die fraglichen Konstanten kleiner aus. B und $b_{1,2}$ wurden nach der Formel für die Rechnung mit gleich großen Intervallen berechnet. Die Werte finden sich in den ersten Zeilen der Tabellen 10 und 11. Die mit G bezeichneten Werte stammen von M. Guillery. Eine größere Abweichung findet man nur bei b_1, $n'' = 3$. Der von mir für b_1, $n'' = 0$ beobachtete Wert 1,695 stimmt sehr gut mit dem, der sich aus M. Guillerys Beobachtungen für diesen extrapolieren läßt.

Tabelle 10.

n'	0	1	2	3
B	1,971 G	1,961 G	—	—
	1,968	1,957	1,927	1,920
$J' \cdot 10^{40}$	14,058 G	14,129 G	—	—
	14,079	14,158	14,379	14,431
$r_0' \cdot 10^8$	1,068 G	1,071 G	—	—
	1,069	1,072	1,080	1,082

Tabelle 11.

n''	0	1	2	3	4
b_1	—	—	1,665 G	1,650 G	1,636 G
	1,695	1,674	—	1,631	1,631
b_2	—	—	1,632 G	1,615 G	1,601 G
	1,674	1,648	—	1,616	1,607
$J_1'' \cdot 10^{40}$	—	—	16,641 G	16,792 G	16,936 G
	16,347	16,552	—	16,988	16,988
$J_2'' \cdot 10^{40}$	—	—	16,978 G	17,156 G	17,306 G
	16,552	16,813	—	17,146	17,242
$r_{01}'' \cdot 10^8$	—	—	1,162 G	1,167 G	1,172 G
	1,151	1,159	—	1,174	1,174
$r_{02}'' \cdot 10^8$	—	—	1,174 G	1,180 G	1,185 G
	1,159	1,168	—	1,179	1,183

Weniger gut stimmt der beobachtete Wert für b_2, $n'' = 0$ mit dem extrapolierten. Die Konstanten b_1 und b_2 lassen sich nun auch auf Grund der von Jenkins, Barton und Mulliken* ausgeführten Analyse der NO-β-Banden berechnen, da die beiden Systeme ein gemeinsames Endniveau haben. In Tabelle IV der Arbeit von Jenkins, Barton, Mulliken

* F. A. Jenkins, H. A. Barton, R. S. Mulliken, Phys. Rev. **30**, 150, 1927.

sind die Werte von $n'' = 6$ bis $n'' = 13$ zusammengestellt und die Formeln

$$b_2 = 1{,}6754 - 0{,}017\,83\,n'',$$
$$b_1 = 1{,}7239 - 0{,}018\,66\,n''$$

mitgeteilt. Der für $n'' = 0$ sich ergebende Wert für b_2 stimmt mit dem von mir beobachteten überein.

Die Tabellen 10 und 11 enthalten die auf Grund der Gleichungen

$$B = \frac{h}{8\pi^2 J'}, \quad b_{1,2} = \frac{h}{8\pi^2 J''_{1,2}}$$

und

$$J = \mu r_0^2, \qquad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_O} + \frac{1}{m_N}$$

berechneten Trägheitsmomente J und die Kernabstände r_0. Die mit G bezeichneten Werte stammen wiederum von M. Guillery.

Tabelle 12 gibt Aufschluß über die mit m wachsende Entfernung der Zweige R_1 und R_2 in den verschiedenen Banden. Eine zuverlässigere Extrapolation auf $m = 0$ war nur in den Banden (0, 0), (0, 1) möglich. Danach wäre die Dublettaufspaltung der Nullinien der Banden mit dem Anfangszustand $n' = 0$:

$n'' =$	0	1	2	3	4
	120,9	120,1	119,8 G	118,9 G	118,6 G

Tabelle 13 gibt die Differenz der Wellenzahlen der zu demselben Werte von m gehörigen Linien des Zweiges R_1 der verschiedenen Banden und dieselben Differenzen für die Zweige R_2. Bei der Bildung der mit (G) bezeichneten Differenzen ist die eine der herangezogenen Banden von M. Guillery ausgemessen, die andere von mir. Die Werte G für die Banden (1, 4) bis (0, 4) stammen ausschließlich von Guillery und sind zum Vergleich neben den von mir erhaltenen Werten für die Banden (1, 0) bis (0, 0) und (1, 1) bis (0, 1) aufgenommen.

In Tabelle 14 sind die Nullinien zusammengestellt. Die mit einer Klammer zusammengefaßten Werte sind die beobachteten Werte für die Nullinien der Zweige mit dem Index 1 und 2, darunter steht der aus der Formel

$$\nu_0 = 44076 + n'(2345{,}1 - 14{,}4\,n') - n''(1888 - 13{,}8\,n'')$$

berechnete Wert für die Nullinie der Zweige 1. Die Übereinstimmung für die Banden, deren Anfangszustand $n' \geqq 1$ entspricht, ist nicht gut.

Tabelle 12.

m	$\Delta R^i(m) = R^i_2(m+1) - R^i_1(m+1)$										m
	(0, 0)	(0, 1)	(0, 2)	(0, 3)	(0, 4)	(1, 0)	(1, 1)	(1, 4)	(2, 3)	(3, 4)	
	2269	2368	2477	2594	2721	2154	2244	2558	2316	2289	
1 bis 3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1 bis 3
4	—	—	—	119,4 G	—	—	—	119,7 G	—	—	4
5	121,5	120,1	—	119,6 G	120,0 G	120,0	—	120,2 G	120,5	120,7	5
6	121,7	121,5	120,9 G	120,6 G	120,4 G	120,4	—	120,4 G	120,8	120,8	6
7	122,3	121,5	121,4 G	120,9 G	120,9 G	121,5	121,3	121,0 G	122,0	120,7	7
8	123,2	122,4	122,3 G	122,1 G	121,5 G	121,8	122,4	121,6 G	123,1	120,8	8
9	123,8	123,0	123,1 G	122,5 G	122,1 G	123,4	123,7	122,6 G	122,6	120,5	9
10	124,2	123,8	123,7 G	123,3 G	123,2 G	124,7	125,5	123,4 G	122,9	120,9	10
11	125,6	124,7	124,9 G	124,6 G	124,1 G	125,6	126,5	124,2 G	123,7	122,4	11
12	125,4	126,0	125,9 G	125,3 G	124,9 G	126,5	128,0	125,0 G	125,0	124,7	12
13	127,2	127,0	126,9 G	126,8 G	126,2 G	126,9	129,2	126,3 G	125,9	125,6	13
14	128,7	127,9	128,2 G	128,1 G	127,3 G	128,8	130,8	127,2 G	127,9	126,5	14
15	129,9	129,1	129,3 G	129,2 G	128,4 G	129,8	131,9	128,4 G	129,6	127,4	15
16	132,0	130,5	130,7 G	130,1 G	129,6 G	131,5	132,9	129,7 G	130,9	128,9	16
17	132,7	131,5	131,9 G	131,5 G	130,9 G	133,1	133,6	130,9 G	131,7	131,0	17
18	134,3	134,0	133,4 G	133,0 G	132,5 G	134,3	134,8	132,6 G	133,7	132,7	18
19	135,7	135,0	134,8 G	134,3 G	133,9 G	135,6	136,0	134,2 G	134,1	134,5	19
20	136,5	136,5	136,8 G	136,1 G	135,4 G	137,9	137,3	135,6 G	136,8	136,4	20
21	138,7	137,8	138,2 G	137,6 G	136,9 G	138,8	138,8	137,2 G	137,3	138,0	21
22	140,8	140,3	139,7 G	139,1 G	139,0 G	140,6	140,4	138,8 G	139,1	138,2	22
23	142,0	142,2	141,7 G	141,0 G	140,4 G	142,5	141,8	140,5 G	139,6	139,6	23
24	144,8	145,0	143,3 G	142,9 G	142,0 G	145,0	144,3	142,3 G	141,5	141,2	24
25	146,1	146,4	145,2 G	144,5 G	143,8 G	145,9	146,4	144,0 G	142,5	144,0	25
26	147,4	147,7	147,1 G	146,5 G	145,6 G	148,3	149,2	145,8 G	144,2	—	26
27	151,0	150,4	149,1 G	148,1 G	147,4 G	150,5	149,8	147,7 G	147,9	—	27
28	153,2	152,2	151,0 G	150,3 G	149,4 G	152,8	151,5	149,6 G	149,8	—	28
29	154,5	154,3	153,0 G	152,3 G	151,5 G	154,4	153,1	151,8 G	151,8	—	29

29	154,5	154,3	153,0 G	152,3 G	151,5 G	154,4	153,1	151,8 G	151,8	—	29
30	156,2	156,5	155,1 G	154,2 G	153,3 G	156,6	155,4	153,6 G	151,8	—	30
31	158,7	158,2	157,3 G	155,7 G	155,5 G	157,9	157,8	155,2 G	152,7	—	31
32	160,3	161,2	159,4 G	158,4 G	157,6 G	161,0	160,3	157,4 G	154,8	—	32
33	163,8	162,4	161,6 G	160,8 G	159,8 G	163,0	163,0	159,8 G	157,5	—	33
34	166,1	165,0	164,1 G	162,8 G	161,7 G	—	165,4	—	160,5	—	34
35	168,0	167,9	166,2 G	164,9 G	163,9 G	—	—	—	163,0	—	35
36	169,8	169,8	168,2 G	167,1 G	166,1 G	—	—	—	165,7	—	36
37	173,2	172,0	170,7 G	169,6 G	168,5 G	—	—	—	167,8	—	37
38	174,9	174,7	173,3 G	—	170,6 G	—	—	—	169,7	—	38
39	177,5	177,1	175,3 G	—	172,8 G	—	—	—	—	—	39
40	180,0	179,7	177,6 G	—	175,4 G	—	—	—	—	—	40
41	181,9	181,4	180,0 G	—	177,6 G	—	—	—	—	—	41
42	184,0	183,7	182,6 G	—	179,9 G	—	—	—	—	—	42
43	186,9	186,7	184,9 G	—	182,4 G	—	—	—	—	—	43
44	190,8	188,2	186,6	—	184,4 G	—	—	—	—	—	44
45	192,7	191,5	189,4	—	—	—	—	—	—	—	45
46	195,1	193,7	191,9	—	—	—	—	—	—	—	46
47	197,5	196,2	194,6	—	—	—	—	—	—	—	47
48	200,4	198,5	197,5	—	—	—	—	—	—	—	48
49	203,1	201,2	202,0	—	—	—	—	—	—	—	49
50	205,3	203,9	203,8	—	—	—	—	—	—	—	50
51	207,2	207,1	207,2	—	—	—	—	—	—	—	51
52	208,9	209,2	208,4	—	—	—	—	—	—	—	52
53	—	211,6	211,7	—	—	—	—	—	—	—	53
54	—	214,6	212,9	—	—	—	—	—	—	—	54
55	—	217,6	215,2	—	—	—	—	—	—	—	55
56	—	220,3	218,6	—	—	—	—	—	—	—	56
57	—	222,3	220,5	—	—	—	—	—	—	—	57
58	—	224,8	223,0	—	—	—	—	—	—	—	58
59	—	227,4	225,6	—	—	—	—	—	—	—	59
60	—	230,0	228,6	—	—	—	—	—	—	—	60
61	—	233,5	230,9	—	—	—	—	—	—	—	61
62	—	236,4	233,7	—	—	—	—	—	—	—	62
63	—	238,7	236,4	—	—	—	—	—	—	—	63
64	—	—	239,9	—	—	—	—	—	—	—	64
65	—	—	242,3	—	—	—	—	—	—	—	65
66	—	—	244,4	—	—	—	—	—	—	—	66
67	—	—	247,3	—	—	—	—	—	—	—	67

Tabelle 13.

m	$\Delta R_1 = R_1^f(m+1) - R_1^k(m+1)$							$\Delta R_2 = R_2^f(m+1) - R_2^k(m+1)$							m
	(0,0) −(0,1)	(1,0) −(1,1)	(0,0) −(0,4)	(1,0) −(1,4)	(1,0) −(0,0)	(1,1) −(0,1)	(1,4) −(0,4)	(0,0) −(0,1)	(1,0) −(1,1)	(0,0) −(0,4)	(1,0) −(1,4)	(1,0) −(0,0)	(1,1) −(0,1)	(1,4) −(0,4)	
1 bis 4	—	—	— (G)	— (G)	—	—	— G	—	—	— (G)	— (G)	—	—	— G	1 bis 4
5	1875,0	1874,4	7332,3	7333,1	2341,9	2342,5	2341,2	1876,4	1876,3	7334,0	7332,8	2340,4	2340,5	2341,2	5
6	1875,6	1875,1	7332,0	7332,5	2341,4	2341,9	2341,0	1875,8	1875,6	7333,2	7332,3	2340,1	2340,3	2341,0	6
7	1874,7	1874,7	7330,9	7331,1	2341,4	2341,4	2340,9	1875,5	1874,9	7332,4	7332,2	2340,6	2341,2	2340,9	7
8	1874,5	1874,4	7329,6	7330,4	2341,1	2341,2	2340,5	1875,3	1873,8	7331,5	7330,5	2339,7	2341,2	2340,5	8
9	1874,2	1874,2	7328,5	7329,2	2340,7	2340,7	2340,2	1875,0	1873,9	7330,2	7329,8	2340,3	2341,4	2340,2	9
10	1873,7	1873,6	7327,1	7327,3	2339,8	2339,9	2339,8	1874,1	1872,8	7328,3	7328,6	2340,3	2341,6	2339,8	10
11	1873,2	1873,9	7325,7	7325,9	2339,5	2338,8	2339,4	1874,1	1873,0	7327,1	7327,3	2339,5	2340,6	2339,4	11
12	1873,0	1873,4	7324,3	7322,4	2338,3	2338,3	2338,8	1872,4	1871,9	7324,7	7325,6	2339,8	2340,3	2338,8	12
13	1872,3	1873,5	7322,1	7322,7	2339,0	2337,8	2338,5	1872,5	1871,2	7323,2	7323,4	2338,7	2340,0	2338,5	13
14	1872,0	1873,5	7320,3	7320,7	2338,7	2336,8	2338,0	1872,8	1871,5	7321,9	7322,2	2338,4	2339,7	2338,0	14
15	1871,8	1873,0	7318,1	7328,6	2337,7	2336,5	2337,3	1872,6	1870,9	7320,0	7320,1	2337,6	2339,3	2337,3	15
16	1870,9	1872,2	7316,0	7316,1	2337,0	2335,7	2336,9	1872,4	1870,8	7318,6	7317,9	2336,5	2338,1	2336,9	16
17	1870,6	1871,5	7313,9	7313,3	2335,6	2334,7	2336,2	1871,8	1871,0	7316,0	7315,4	2336,0	2336,8	2336,2	17
18	1870,3	1871,3	7311,1	7311,7	2335,9	2334,9	2335,4	1870,6	1870,8	7312,7	7313,3	2335,9	2335,7	2335,4	18
19	1869,9	1870,6	7308,8	7308,9	2334,9	2334,2	2334,8	1870,6	1870,2	7310,7	7310,2	2334,8	2335,2	2334,8	19
20	1869,0	1869,0	7306,2	7305,5	2333,3	2333,3	2334,0	1869,0	1869,6	7307,3	7308,0	2334,7	2334,1	2334,0	20
21	1868,2	1868,4	7303,3	7302,8	2332,9	2332,7	2333,4	1869,1	1868,4	7305,2	7304,4	2333,0	2333,7	2333,4	21
22	1868,9	1867,6	7299,7	7299,5	2332,5	2332,8	2332,6	1868,4	1867,8	7301,9	7301,3	2332,3	2332,9	2332,6	22
23	1866,7	1866,6	7296,8	7296,5	2331,3	2331,4	2331,5	1866,5	1867,3	7298,3	7298,4	2331,8	2331,0	2331,5	23
24	1865,8	1866,1	7292,7	7293,0	2330,8	2330,5	2330,6	1865,6	1866,8	7295,5	7295,7	2331,0	2329,8	2330,6	24
25	1865,1	1865,7	7289,6	7289,7	2329,9	2329,3	2329,7	1864,8	1865,2	7291,8	7291,4	2329,7	2329,3	2329,7	25
26	1863,6	1864,6	7285,8	7285,2	2328,5	2327,5	2329,0	1864,3	1863,7	7288,7	7287,8	2328,4	2329,0	2329,0	26
27	1863,1	1863,4	7281,9	7281,9	2327,7	2327,4	2327,7	1863,7	1864,1	7285,4	7284,6	2327,2	2326,8	2327,7	27

26	1863,6	1864,6	7283,8	7283,2	2328,3	2327,3	2325,6	1864,3	1865,1	7286,1	7287,3	2328,4	2328,0	2328,0	26
27	1863,1	1863,4	7281,9	7281,9	2327,7	2327,4	2327,7	1863,7	1864,1	7285,4	7284,6	2327,2	2326,8	2327,7	27
28	1861,6	1861,8	7277,7	7277,6	2326,7	2326,5	2326,8	1862,6	1863,1	7281,4	7280,7	2326,3	2325,8	2326,8	28
29	1860,9	1861,7	7274,1	7274,4	2325,8	2325,0	2325,5	1861,1	1863,2	7277,1	7276,7	2325,7	2323,8	2325,5	29
30	1860,0	1860,3	7269,7	7269,6	2324,6	2324,3	2325,1	1859,7	1861,5	7272,2	7272,4	2325,0	2323,2	2325,1	30
31	1858,3	1860,1	7265,2	7266,1	2324,3	2322,5	2323,6	1858,8	1860,2	7268,3	7268,2	2323,5	2322,1	2323,6	31
32	1859,0	1858,4	7261,7	7260,9	2321,6	2322,2	2322,4	1858,1	1859,1	7264,2	7264,2	2322,3	2321,3	2322,4	32
33	1856,2	1857,2	7256,1	7256,1	2321,0	2320,0	2320,9	1857,6	1857,2	7260,0	7259,3	2320,2	2320,6	2320,9	33
34	1855,0	1854,9	7250,9	7250,3	2319,1	2319,2	—	1856,1	—	7255,1	—	—	2319,6	—	34
35	1854,3	1854,7	7246,5	7245,6	2317,8	2317,4	—	1854,4	—	7250,5	—	—	—	—	35
36	1853,1	1853,0	7241,8	7240,6	2316,2	2316,3	—	1853,1	—	7245,4	—	—	—	—	36
37	1850,8	1851,7	7235,7	—	2315,7	2314,8	—	1852,0	—	7240,2	—	—	—	—	37
38	1849,7	1849,7	7230,2	—	2314,1	2314,1	—	1849,9	—	7235,4	—	—	—	—	38
39	1847,8	1847,8	7224,5	—	2313,4	2313,4	—	1848,2	—	7228,9	—	—	—	—	39
40	1846,4	1845,9	7219,0	—	2312,0	2312,5	—	1846,7	—	7223,9	—	—	—	—	40
41	1844,8	1844,8	7213,4	—	2310,9	2310,9	—	1845,3	—	7217,7	—	—	—	—	41
42	1843,5	—	7207,4	—	—	—	—	1843,8	—	7211,6	—	—	—	—	42
43	1842,3	—	7201,4	—	—	—	—	1842,5	—	7205,9	—	—	—	—	43
44	1839,9	—	7194,5	—	—	—	—	1842,5	—	7200,9	—	—	—	—	44
45	1838,6	—	7188,6	—	—	—	—	1839,8	—	—	—	—	—	—	45
46	1837,6	—	7182,1	—	—	—	—	1839,0	—	—	—	—	—	—	46
47	1835,8	—	7175,6	—	—	—	—	1837,1	—	—	—	—	—	—	47
48	1833,6	—	7167,5	—	—	—	—	1835,5	—	—	—	—	—	—	48
49	1831,4	—	7159,9	—	—	—	—	1833,3	—	—	—	—	—	—	49
50	1830,4	—	—	—	—	—	—	1831,8	—	—	—	—	—	—	50
51	1829,1	—	—	—	—	—	—	1829,2	—	—	—	—	—	—	51
52	1826,9	—	—	—	—	—	—	1826,6	—	—	—	—	—	—	52
53	1824,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	53
54	1822,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	54
55	1820,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	55
56	1818,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	56
57	1815,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	57

Tabelle 14.

n' \ n''	0	1	2	3	4
0	44 078,2 | 44 199,1 G 44 076,0 *	42 202,7 | 42 322,8 G 42 201,8 *	40 355,7 | 40 475,2 G 40 355,2 *	38 535,7 | 38 654,5 G 38 536,2 *	36 744,2 | 36 863,1 G 36 744,8 *
1	46 420,5 | 46 539,5 G 46 406,7 *	44 546,5 | 44 664,0 G 44 532,5 *	— —	— —	39 086,0 | 39 205,1 G 39 075,5 *
2	— — —	— — —	— — —	43 187,1 | 43 307,5 G 43 168,8 *	— — —
3	— — —	— — —	— — —	— — —	43 670,3 | 43 791,0 G 43 650,5 *

Die Untersuchung wurde im Institut für Experimental-Physik der Technischen Hochschule zu Budapest (Direktor: Prof. B. Pogány) mit Unterstützung des Ungarischen Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds und der Széchenyi-Gesellschaft ausgeführt, wofür ich zu größtem Danke verpflichtet bin.

Bemerkungen zu der Arbeit von K. Donat und K. Philipp, Ausbeute beim β-Rückstoß von Thorium B.

Von **L. Wertenstein** in Warschau.

(Eingegangen am 14. Dezember 1927.)

Da die von K. Donat und K. Philipp* zitierte Arbeit von Aniela Muszkat unter meiner Leitung ausgeführt wurde, möchte ich mir dazu folgende Bemerkungen erlauben:

1. Die Geschwindigkeiten im β-Rückstoß des Th C liegen im Gebiet atomarer Geschwindigkeiten von verhältnismäßig niedriger Temperatur ($3{,}6 \cdot 10^4$ cm/sec entspricht für Th C ungefähr 870° C), und es ist wohl zu erwarten, daß die Ausbeute in diesem Falle niedriger sein wird als im Falle des Ra C. Die Tatsache, daß die genannten Autoren kleinere Ausbeute als Frl. Muszkat im Falle des Ra C gefunden haben, kann deshalb nicht „entschieden" gegen die höhere Ausbeute des Ra C sprechen. Die Diskrepanz würde eher mit den Resultaten Bartons bestehen, da Bartons Ausbeuten von derselben und nicht von höherer Größenordnung waren.

2. Es ist zu beachten, daß Frl. Muszkat nur angenähert zur Ausgangsfläche normale Rückstoßstrahlen benutzt hatte, während in der genannten Arbeit ein körperlicher Winkel von nahezu 2π benutzt wurde. Es liegt nahe, anzunehmen, daß es einem Atom niedriger Geschwindigkeit leichter gelingt, in einer normalen als in einer schrägen Richtung abzufliegen. Schon der α-Rückstoß gibt nicht die maximale Ausbeute (0,87 anstatt 1), und es ist gewiß nicht zulässig, die Ausbeute des β-Rückstoßes proportional zur Ausbeute des α-Rückstoßes zu korrigieren, da die Faktoren, die die letztere herabdrücken, es in viel höherem Grade im ersten Falle tun müssen.

3. Die Annahme, daß die geringe Ausbeute durch unvollkommenes Haftenbleiben der Atome zu erklären ist, scheint mir unzutreffend. Mit den üblichen Quantitäten aktiver Substanz würden auf dem Destillationsauffänger wohl nicht mehr, und wahrscheinlich viel weniger als 10^{13} Atome sitzen. Das ist aber eine verschwindend kleine Besetzungsdichte. Gesetzt, die Auffängerfläche hält nur ε (ε klein) anprallende Atome fest, so würde von den $1 - \varepsilon$ abgeworfenen Atomen der Destillationsauffänger einen Bruchteil η festhalten. Wenn wir $\eta = 2\varepsilon$ setzen, was wohl eine obere Grenze ist, so erhalten wir für die gesamte, durch wiederholte Reflexionen auf dem Rückstoßauffänger gesammelte Menge $^1/_3$ der wirklich abgesandten Menge, also eine nur unwesentlich durch diesen Umstand geschwächte Ausbeute.

Warschau, Radiolog. Lab. d. Warschauer Wiss. Ges., 2. Dez. 1927.

* ZS. f. Phys. **45**, 512, 1927.

Bemerkung zu dem Aufsatz von Herrn Stephan Bodócs: Der neue Hyperbelsatz der geometrischen Optik*.

Von **Elemér Schwarcz** in Wien.

In der Fußnote auf S. 76 des genannten Aufsatzes, auf den ich leider erst jetzt aufmerksam gemacht wurde, behauptet Herr Bodócs, daß die Akademie der Wissenschaften in Budapest seine Priorität an dem Hyperbelsatz mir gegenüber festgestellt habe. Diese Behauptung entspricht nicht den Tatsachen: denn in einem amtlichen Schreiben der Akademie, welches die Unterschrift des Sekretärs der math. u. naturw. Klasse, des Herrn Hofrat Prof. Dr. I. Fröhlich, trägt, wird ausdrücklich erklärt, daß die Ungarische Akademie der Wissenschaften in der Prioritätsfrage keine wie immer geartete Entscheidung jemals getroffen habe. Das Schreiben der Akademie hat dem Herausgeber dieser Zeitschrift in Übersetzung vorgelegen.

---

* ZS. f. Phys. **23**, 69—76 1924.

Die chemische Konstante in der neuen Quantenstatistik.

Von **G. E. Gibson** in Berkeley* und **W. Heitler** in Göttingen.

(Eingegangen am 5. Juni 1928.)

Die Tatsache, daß die zwei Kerne eines zweiatomigen Moleküls mit gleichen Atomen nur entweder der Fermischen oder der Boseschen Statistik genügen, führt zu dem gleichen Resultat, wie die Einführung einer Symmetriezahl 2 in der Boltzmannstatistik. Mit den optisch genau bekannten Daten wird das Dissoziationsgleichgewicht von J_2 berechnet und in genauer Übereinstimmung mit dem gemessenen Gleichgewicht gefunden.

Für die absolute Berechnung chemischer Gleichgewichte liefert die neue Statistik (Bose-Einsteinsche bzw. Fermische Statistik) im Zusammenhang mit den Tatsachen des Kern- und Elektronenspins wesentlich neue Gesichtspunkte. Bei Boltzmannscher Abzählung der Zustände war die Einführung der sogenannten Symmetriezahl** in der Statistik für zweiatomige Moleküle wohl nie ganz durchsichtig und willkürfrei. Wie sich im folgenden zeigen wird, führt die neue Abzählung zwangläufig zu denselben Resultaten, wie die Einführung einer Symmetriezahl. Die Gründe aber, die dazu führen, sind ganz anderer Art als diejenigen, die man in der Boltzmann-Statistik geltend machte. Wir werden im folgenden das Dissoziationsgleichgewicht zweiatomiger Moleküle behandeln $A_2 \rightleftarrows 2A$. Am Beispiel der Joddissoziation, wo alle atomaren und molekularen Konstanten optisch genau bestimmt sind, läßt sich zeigen, daß das berechnete Gleichgewicht innerhalb der Fehlergrenzen mit den sehr genauen Messungen von Starck und Bodenstein übereinstimmt.

Die Bestimmung der Gleichgewichtskonstante ist auf eine einfache Rechnung zurückgeführt, sobald wir über die Zelleneinteilung des Phasenraumes für die freien Atome und die Moleküle im klaren sind.

1. Zelleneinteilung des Phasenraumes.

Denken wir uns eine große Anzahl von sich gegenseitig nicht störenden Systemen (Atome oder Moleküle) in einem Kasten vom Volumen V. Um mit ihnen Statistik zu treiben, betrachten wir die verschiedenen Zustände, die ein einzelnes System annehmen kann, wenn es sich allein im Kasten befindet. In der Quantenmechanik wird jeder Zustand eines solchen

* Fellow of the John Simon Guggenheim Memorial Foundation.

** Literatur bei P. Ehrenfest und V. Trkal, Ann. d. Phys. **65**, 609, 1921.

Systems durch eine Eigenfunktion beschrieben. Diese Eigenfunktionen treten an die Stellen der Phasenzellen in der früheren Theorie. Im folgenden werden wir aber die Bezeichnung Zelle für die Eigenfunktionen beibehalten.

Es ist zu beachten, daß die jetzige Quantenmechanik auch Eigenfunktionen liefert, die erfahrungsgemäß nicht existieren (Pauliverbot). Die Grundannahme der Statistik ist die, daß alle existierenden Eigenfunktionen für ein einzelnes System gleiche a priori-Wahrscheinlichkeit haben.

a) Für die freien Atome. Die Eigenfunktion des freien Atoms ist ein Produkt von einer Eigenfunktion der Translation und einer Eigenfunktion der inneren Freiheitsgrade, da keine Kopplung zwischen Translation und inneren Freiheitsgraden besteht. Sowohl der Translation als auch den inneren Freiheitsgraden entspricht ein Unterraum des Phasenraumes, der selbständig in Zellen eingeteilt ist. Wir dürfen also wohl von einer Translationszelle usw. sprechen. Eine Zelle des ganzen Phasenraumes repräsentiert gleichzeitig eine ganz bestimmte Translationszelle und eine ganz bestimmte Zelle der inneren Freiheitsgrade. Was zunächst die Translation angeht, so stehen einem Atom der Masse m, das sich in einem Gefäß von Volumen V befindet,

$$g_t d\varepsilon = \frac{2\pi (2m)^{3/2}}{h^3} V \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \tag{1}$$

Zellen von der Energie zwischen ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ zur Verfügung. Was die inneren Freiheitsgrade angeht, so wollen wir annehmen, daß die erste Anregungsstufe des Atoms bereits so groß ist, daß sie im Temperaturgleichgewicht keine Rolle spielt. Das statistische Gewicht des Grundzustandes g_E wollen wir aber noch offen lassen, da es von Atom zu Atom verschieden ist. Besitzt ferner der Kern des Atoms A einen Spin, so gibt dieser zu einer Verdoppelung der Zellenzahl Anlaß*. Die Zellenzahl, die dem freien Atom A zur Verfügung steht, ist also, je nachdem, ob A einen Spin hat oder nicht:

$$G_A = g_t \cdot g_E : \{^2_1\}\, d\varepsilon \tag{2}$$

b) Für die Moleküle. Dem Schwerpunkt des Moleküls stehen wieder

$$\overline{g}_t d\varepsilon = \frac{2\pi (2\overline{m})^{3/2}}{h^3} V \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$$

* Es ist hier angenommen, daß der Kernimpuls nur zweier Werte fähig ist. Nach Kronig (Naturw. **16**, 375, 1928) scheint dies z. B. für den N-Kern nicht zu gelten. Das Resultat [Formel (17)] ändert sich nicht, vgl. Anm. zu Formel (17).

Translationszellen zur Verfügung (Größen, die sich auf das Molekül beziehen, bezeichnen wir mit einem Querstrich). Die inneren Freiheitsgrade des Moleküls sind Kernschwingung, die Freiheitsgrade der Elektronen, Rotation und Kernspin. Die Zahl der Zellen, die diesen Freiheitsgraden zugehören, ergeben sich aus der Betrachtung der Eigenfunktionen des Moleküls. Besteht keine Kopplung zwischen den inneren Freiheitsgraden des Moleküls*, so lassen sich die Eigenfunktionen als Produkt von vier Eigenfunktionen

$$\psi = \psi_S \psi_E \psi_R \psi_K \tag{3}$$

darstellen, von denen jede einem der oben genannten inneren Freiheitsgrade entspricht. Zu jedem Freiheitsgrad gehört wieder ein Unterraum des Phasenraumes von einer oder mehreren Dimensionen, der selbst in Zellen eingeteilt wird. Wir dürfen also wohl von Rotationszellen usw. sprechen, wie wir das schon bei der Translation gehabt haben. Eine Zelle des ganzen Phasenraumes repräsentiert gleichzeitig eine ganz bestimmte Translationszelle, eine ganz bestimmte Rotationszelle usw.

Die neueren Ergebnisse (Pauliverbot, Bandenspektren, spezifische Wärme des Wasserstoffs usw.) fordern nun, daß nur ganz bestimmte Zustände des Moleküls möglich sind, solche nämlich, deren Eigenfunktionen in den Elektronen antisymmetrisch in den Kernen bzw. antisymmetrisch oder symmetrisch sind, je nachdem, ob der Kern einen Spin hat oder nicht**. In der Ausdrucksweise der Statistik bedeutet dies, daß gewisse Zellen des Phasenraumes nicht existieren. Nicht jede beliebige Rotationszelle kann z. B. mit jeder beliebigen Kernschwingungs-, Elektronen- und Kernspinzelle eine Zelle des ganzen Phasenraumes ergeben. Betrachten wir die verschiedenen Freiheitsgrade im einzelnen.

1. Die Kernschwingung. Mag sie harmonisch oder anharmonisch sein, jeder Schwingungsquantenzahl gehört eine Schwingungszelle zu. Die Eigenfunktion der Kernschwingung ist in den beiden Kernen symmetrisch und hängt von den Elektronen nicht ab.

2. Die Elektroneneigenfunktion. Auch für das Molekül wollen wir voraussetzen, daß die erste Elektronenanregungsstufe so hoch liegt, daß sie im Temperaturgleichgewicht keine Rolle spielt. Für den Grundzustand hat die neuere Theorie der chemischen Bindung gelehrt, daß

* Die Zahl der Zellen wird durch die Vernachlässigung der Koppelung nicht verändert (Adiabatensatz).

** Die Frage, ob Kerne ohne Spin der Boseschen Statistik genügen, ist wohl noch nicht endgültig beantwortet. Genügen solche Kerne der Fermi-Statistik, so wäre in Formel (6a) statt des Indexes g der Index u zu schreiben. Das Resultat ist bei hohen Temperaturen dasselbe.

wenigstens bei der großen Mehrzahl der Moleküle die Elektronen zu Paaren (abgeschlossenen Schalen) von je zwei Elektronen mit entgegengesetzter Spinrichtung vereinigt sind.

Die Eigenfunktion der Elektronen ist deshalb bei solchen Molekülen in den Elektronen antisymmetrisch, in den Kernen dagegen symmetrisch*. Im allgemeinen besitzt auch die Schwerpunktseigenfunktion der Elektronen im Grundzustand der Moleküle keine Entartung, so daß das statistische Gewicht (Zellenzahl) der Elektronen gleich 1 ist.

3. Der Kernspin. Wenn wir eine symbolische Eigenfunktion des Kernspins einführen — α für die eine Richtung, β für die andere Richtung —, so kann die Spineigenfunktion für die beiden Kerne 1 und 2 sein:

$$\left.\begin{aligned} &\alpha(1)\,\alpha(2) \\ &\beta(1)\,\beta(2) \\ &\alpha(1)\,\beta(2)+\alpha(2)\,\beta(1) \end{aligned}\right\} = \gamma, \qquad \left.\begin{aligned} &\alpha(1)\,\beta(2)-\alpha(2)\,\beta(1) = \delta. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Die ersten drei γ sind in den beiden Kernen 1 und 2 symmetrisch, die letzte δ ist antisymmetrisch**.

4. Die Rotation. Die Quantentheorie des Rotators hat gezeigt, daß zu einem Zustand mit der Rotationsquantenzahl k im ganzen $2k+1$ verschiedene Eigenfunktionen gehören. Jede Eigenfunktion mit geradzahligem k (ψ_{k_g}) ist in den Kernen symmetrisch, mit ungeradzahligem k (ψ_{k_u}) antisymmetrisch***.

Soll die Eigenfunktion (3) in den beiden Kernen antisymmetrisch sein, so muß sie, falls ein Kernspin existiert, als Faktor enthalten entweder

$$\left.\begin{aligned} &\gamma \cdot \psi_{k_u}, \\ &\delta \cdot \psi_{k_g}. \end{aligned}\right\} \quad \text{oder} \tag{5}$$

Der Unterraum Rotation mal Kernspin zerfällt also in zwei Serien von Zellen: solche mit geradzahligem Rotationsquant und solche mit ungeradzahligem Rotationsquant; die Zellenzahlen der beiden Serien sind nach (4)

$$\left.\begin{aligned} &3\,(2k_u+1), \\ &2k_g+1. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

---

* Vgl. W. Heitler und F. London, ZS. f. Phys. **44**, 455, 1927.

** Die Paulische Theorie des Spins für mehrere Elektronen führt zu den gleichen Resultaten wie die Einführung einer symbolischen Spineigenfunktion, soweit es nicht auf energetische Verhältnisse ankommt. (ZS. f. Phys. **43**, 601, 1927).

*** Vgl. F. Hund, ZS. f. Phys. **42**, 93, 1927; W. Heisenberg, ebenda **41**, 239, 1927; D. Dennison, Proc. Roy. Soc. (A) **115**, 483, 1927.

Existiert kein Kernspin, so muß die Eigenfunktion in den Kernen symmetrisch sein (vgl. Anmerkung ** auf S. 467). Die Eigenfunktion der Rotation ist somit ψ_{k_g} und die Zellenzahl

$$2k_g + 1 \tag{6a}$$

fassen wir zusammen. Die gesamte Zellenzahl von der Translationsenergie zwischen $\bar{\varepsilon}$ und $\bar{\varepsilon} + d\bar{\varepsilon}$ der Rotation k und der Kernschwingung n ist also

$$\begin{aligned} &\text{wenn ein Kernspin existiert} \quad G_{A_2} = \left\{ \begin{array}{l} 3(2k_u + 1)\bar{g}_e d\bar{\varepsilon}, \\ (2k_g + 1)\bar{g}_e d\bar{\varepsilon}, \end{array} \right. \\ &\text{wenn kein Kernspin existiert} \quad G_{A_2} = (2k_g + 1)\bar{g}_e d\bar{\varepsilon}. \end{aligned} \tag{7}$$

2. Berechnung des Dissoziationsgleichgewichts.

Wir bestimmen die Verteilung der Atome A über die Zellen des Phasenraums, die ihnen zur Verfügung stehen [vgl. a), S. 466]. Die Statistik, welche wir hierfür anwenden, ist für nicht zu tiefe Temperaturen gleichgültig, da dann immer die Boltzmannsche Verteilung richtig ist. Die Zahl der Atome, die eine Translationsenergie zwischen ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ haben, ist bekanntlich

$$N_A^\varepsilon = G_A e^{\frac{f-\varepsilon}{kT}}, \tag{8}$$

f wollen wir dabei die freie Energie pro Atom nennen.

Für die Moleküle gilt analog

$$N_{A_2}^U = G_{A_2} e^{\frac{\bar{f}-U}{kT}}. \tag{8a}$$

Die Energie U setzt sich dabei zusammen aus

$$U = D + \bar{\varepsilon} + \bar{\varepsilon}_k + \bar{\varepsilon}_n, \tag{9}$$

wobei D die Dissoziationsarbeit des Moleküls, $\bar{\varepsilon}$ die Translationsenergie, $\bar{\varepsilon}_k$ die Rotationsenergie, $\bar{\varepsilon}_n$ die Schwingungsenergie bedeuten. Um die Gesamtzahl der Atome zu erhalten, muß man über alle Energiewerte summieren. Für die Atome erhält man zunächst

$$N_A = \sum_\varepsilon N_A^\varepsilon = \sum_\varepsilon G_A e^{\frac{f-\varepsilon}{kT}}.$$

Benutzt man hierin (2) und (1), so folgt

$$N_A = e^{\frac{f}{kT}} \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} V \cdot g_E \cdot \left\{ \begin{array}{l} 2 \\ 1 \end{array} \right|, \tag{10}$$

je nachdem, ob der Kern einen Spin hat oder nicht.

Für die Moleküle ergibt sich analog

$$N_{A_2} = \sum_U N^U_{A_2} = \sum_U G_{A_2} e^{\frac{\bar{f} - U}{kT}}.$$

Die Summe läßt sich zerlegen in ein Produkt von drei Summen

$$N_{A_2} = e^{\frac{\bar{f}-D}{kT}} \sum_{\bar{\varepsilon}} \bar{g}_\varepsilon e^{-\frac{\bar{\varepsilon}}{kT}} \sum_n e^{-\frac{\bar{\varepsilon}_n}{kT}} \begin{cases} \sum_{k_u} 3(2k_u+1) e^{-\frac{\varepsilon_{k_u}}{kT}} + \sum_{k_g} (2k_g+1) e^{-\frac{\varepsilon_{k_g}}{kT}} \\ \sum_{k_g} (2k_g+1) e^{-\frac{\varepsilon_{k_g}}{kT}}, \end{cases} \tag{11}$$

je nachdem, ob die Kerne Spin haben oder nicht.

Die erste Summe läßt sich ausrechnen und ergibt nach (10)

$$\frac{(2\pi \bar{m} kT)^{3/2}}{h^3} V.$$

Für die zweite Summe wollen wir zunächst voraussetzen, daß die Schwingung rein harmonisch sei ($\varepsilon_n = n h\nu$)*. Dann ergibt sich

$$\sum_n e^{-\frac{\bar{\varepsilon}_n}{kT}} = \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \tag{12}$$

Die Energie eines Rotators ist nach der Quantenmechanik

$$\varepsilon_k = \frac{k(k+1)h^2}{8\pi^2 J}, \tag{13}$$

wo J das Trägheitsmoment bedeutet. Für so hohe Temperaturen, wo hauptsächlich hohe Rotationsquantenzahlen angeregt sind, ist

$$\sum_{k_g} (2k_g+1) e^{-\frac{\varepsilon_{k_g}}{kT}} = \sum_{k_u} (2k_u+1) e^{-\frac{\varepsilon_{k_u}}{kT}}$$
$$= \frac{1}{2} \sum_k (2k+1) e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}} = \frac{1}{2} \frac{8\pi^2 J kT}{h^2}. \tag{14}$$

Aus (11), (12) und (13) folgt dann

$$N_{A_2} = e^{\frac{\bar{f}-D}{kT}} \frac{(2\pi \bar{m} kT)^{3/2}}{h^3} V \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \frac{8\pi^2 J kT}{h^2} \begin{cases} \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \end{cases}, \tag{15}$$

je nachdem, ob die Kerne Spin haben oder nicht.

* Die Nullpunktsenergie $\frac{1}{2} h\nu$ ist in der Dissoziationsarbeit D enthalten.

Die Gleichgewichtsbedingung heißt, daß die freie Energie eines Moleküls im Molekülzustand und im dissoziierten Zustand gleich sein muß. Es ist also

$$\bar{f} = 2f. \tag{16}$$

Aus (10), (15) und (16) folgt dann nach einfacher Rechnung, wenn man die Drucke $p_A = \frac{kTN_A}{V}$, $p_{A_2} = \frac{kTN_{A_2}}{V}$ und $\bar{m} = 2m$ einführt, die Gleichgewichtskonstante

$$\ln K = \ln \frac{p_A^2}{p_{A_2}} = \frac{D}{kT} + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{\pi m kT}{h^2}\right) - \ln\left(\frac{8\pi^2 J}{h^2}\right) + \ln\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) + \ln 2 + 2\ln g_E{}^{*}. \tag{17}$$

Wie man sieht, ergibt sich sowohl, wenn ein Kernspin existiert, als auch, wenn kein Kernspin existiert, ein Glied $+\ln 2$ auf der rechten Seite, was gleichbedeutend mit der Einführung einer Symmetriezahl 2 ist.

Formel (17) haben wir am Beispiel der Joddissoziation geprüft. Die Konstanten D, J, ν sind aus optischen Messungen (Bandenspektren) sehr genau bekannt. Wir benutzten die Werte

$$D = -1{,}544 \text{ Volt}^{**},$$
$$J = 742{,}6 \cdot 10^{-40} \text{ CGS}.$$
$$\nu = 213{,}67 \text{ cm}^{-1}.$$

Aus den optischen Daten konnte man auch erkennen, daß die Annahme, die Kernschwingung sei harmonisch, in dem Temperaturgebiet, das hier in Betracht kommt, durchaus berechtigt war. Zudem haben wir eine kleine Korrektion aus den empirisch bekannten Schwingungsquanten angebracht, die aber das Resultat nur um geringfügige Beträge ändert***. Ferner ergibt sich aus den Bandenspektren, daß der Grundzustand des

---

* Ist allgemein der Kernspin fähig, z verschiedene Werte anzunehmen, so ist an Stelle der geschweiften Klammer in (10) zu setzen z, in (15) $z^2/2$. Das Glied $\ln 2$ in (17) bleibt bestehen.

** Extrapolation aus den Banden von Mecke. Der von Mecke angegebene und von Kuhn (ZS. f. Phys. **39**, 77, 1926) als Konvergenz angenommene Wert von 1,532 Volt ist sicher zu klein; Mecke bezeichnet ihn als die Stelle der ersten Andeutung einer Auflösung (angenommene Konvergenzstelle 20 120 statt 20 020 cm^{-1}). Der Fehler der Extrapolation dürfte höchstens $\pm$ 0,003 Volt sein, was einem Fehler von ungefähr 2% in $K_{\text{ber.}}$ entspricht.

*** Die Korrektion besteht aus einem Glied $-\frac{2kT}{h\nu}\cdot\frac{\nu'}{\nu}$ auf der rechten Seite von (17), wo $\nu' = 0{,}592 \text{ cm}^{-1}$.

Moleküls ein ^1S-Zustand ist* und somit das statistische Gewicht 1 hat, wie wir angenommen haben.

Bleibt noch das statistische Gewicht g_E des Grundzustandes des Jodatoms. Das Leuchtelektron ist ein p-Elektron; wir würden also als Grundzustand einen Dublett-P-Term erwarten. Indessen ist die Dublettaufspaltung so groß, daß nur die eine Komponente des Dubletts in Betracht kommt. Dieser Dubletterm ist ein $^2P_{\frac{3}{2}}$-Term (verkehrtes Dublett), wie die Spektren zeigen. Wir haben also für g_E zu setzen:

$$g_E = 4.$$

Die folgende Tabelle enthält die Werte von K (p in Atmosphären) für verschiedene Temperaturen, und zwar die nach (17) mit den obigen Zahlwerten berechneten Werte, sowie die aus den Messungen von Stark und Bodenstein** sich ergebenden Werte. Die Genauigkeit liegt weit innerhalb der Fehlergrenzen. Wie man erkennt, würde eine Veränderung irgend eines statistischen Gewichtes um etwa einen Faktor 2, wie er früher oft zur Diskussion stand, das Resultat völlig aus dem Bereich der Meßergebnisse führen.

t^0 C	$K_{ber.}$	$K_{exp.}$	Wahrscheinl. Fehler***
800	0,0113	0,0114	0,0009
900	0,0479	0,0474	0,002
1000	0,165	0,165	0,005
1100	0,494	0,492	0,009
1200	1,22	1,23	0,03

Göttingen, Physikalisches Institut der Universität, 1. Juni 1928.

* Bull. Nat. Res. Counc. **11**, 345, 1926 (Molekular Spectra in Gases).
** G. Starck und M. Bodenstein, ZS. f. Elektrochem. **16**, 965, 1910.
*** $^2/_3$. Wurzel aus mittlerem Fehlerquadrat der experimentellen Werte.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Die Abhängigkeit des normalen Kathodenfalles der Glimmentladung von der Gasdichte.

Von **A. Güntherschulze** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1928.)

Die Abhängigkeit des normalen Kathodenfalles von der Gasdichte wurde an einer Eisenkathode von 11 cm Durchmesser und 3 cm Dicke in einem großen Rezipienten untersucht, so daß bei bedeutend geringeren Gasdrucken gemessen werden konnte als bisher. Kathode sowohl wie Gase wurden vor den Versuchen mit besonderer Sorgfalt gereinigt. Die Versuche ergaben folgendes: In He steigt der normale Kathodenfall um 3 %, wenn der Druck von 13,8 auf 0,55 mm verringert wird, in Neon um 7,5 %, wenn der Druck von 4,3 auf 0,50 mm verringert wird, in Argon um 6,6 %, wenn der Druck von 7,2 auf 0,31 mm verringert wird. — In Sauerstoff und Luft ist der normale Kathodenfall vom Druck fast völlig unabhängig. In Wasserstoff sinkt er von 318 Volt bei 0,4 mm auf 250 Volt bei 15 mm; hier ist auch der Zusammenhang zwischen normalem Kathodenfall und Gasdruck für Messungen bei abnehmendem Gasdruck ein anderer als bei zunehmendem. Bei abnehmendem Gasdruck ist der normale Kathodenfall zwischen 15 und 2 mm konstant gleich 250 Volt. Bei zunehmendem Gasdruck verläuft die Kurve des normalen Kathodenfalles oberhalb der bei abnehmendem Gasdruck erhaltenen und ist gleichmäßig gekrümmt. Analoge Verhältnisse liegen bei Stickstoff vor. In ganz reinem Stickstoff sinkt der normale Kathodenfall von 262 Volt bei 0,05 mm Druck auf 162 Volt bei 23 mm Druck. Bei abnehmendem Gasdruck ist der normale Kathodenfall zwischen 24 und 10 mm praktisch konstant gleich 162 Volt. — Das Ähnlichkeitsgesetz $l \cdot \sqrt{j} = \text{const}$ (l mittlere freie Weglänge der Moleküle, j Stromdichte) ist bei keinem der untersuchten Gase genau erfüllt, wie nach der Inkonstanz des normalen Kathodenfalles auch nicht anders zu erwarten ist. Selbst bei Sauerstoff und Anwendung der Korrektion für Temperaturerhöhung des Gases im Fallraum liegen die $l \cdot \sqrt{j}$-Werte zwischen $4{,}67 \cdot 10^{-1}$ und $8{,}25 \cdot 10^{-1}$, wenn sich der Druck von 3,8 bis 0,1 mm ändert. — Hiernach empfiehlt es sich, die Abhängigkeit des normalen Kathodenfalles vom Kathodenmaterial in reinem Helium zu untersuchen, in welchem, von Sauerstoff und Luft abgesehen, der normale Kathodenfall am wenigsten vom Gasdruck abhängt. Sauerstoff und Luft eignen sich nicht, weil die unedleren Metalle in ihnen nicht Metall-, sondern Oxydoberflächen haben.

Daß der normale Kathodenfall der Glimmentladung vom Gasdruck unabhängig ist, steht in allen Lehrbüchern, obwohl es theoretisch nicht recht begründet ist. Denn mit dem Gasdruck ändert sich auch die Gasbeladung der Kathode, die von Einfluß auf den Kathodenfall ist. Es ändert sich ferner die Stromdichte und damit die Konzentration der in metastabilen Zuständen befindlichen Atome, die Zahl der Mehrfachstöße, in Stickstoff und Wasserstoff außerdem die Konzentration der freien Atome. Forscht man in der Literatur nach der Basis für die obige Behauptung,

so stellt sie sich als ziemlich schmal heraus. Hittorf* stellte zuerst die Unabhängigkeit des normalen Kathodenfalles von der Stromstärke fest. Warburg** fand, daß er vom Gasdruck nahezu unabhängig ist. Von Skinner*** wird die folgende Tabelle 1 gegeben, deren Werte erstaunlich

Tabelle 1. Normaler Kathodenfall an einer Stahlkathode in Wasserstoff in Abhängigkeit vom Gasdruck. Nach Skinner.

Gasdruck mm Hg	Normaler Kathodenfall Volt	Gasdruck mm Hg	Normaler Kathodenfall Volt	Gasdruck mm Hg	Normaler Kathodenfall Volt
1,30	310	2,43	305	3,72	298
1,48	306	2,72	305	4,00	302
1,73	305	2,93	302	4,77	289
1,95	313	3,31	298	5,00	304
2,11	306				

weit streuen. Von keinem Forscher wurden die Versuche bis zu geringen Gasdrucken ausgedehnt, weil dazu so große Gefäße nötig sind, wie für Gasentladungsversuche bisher in der Regel nicht benutzt wurden. Gerade bei den geringen Gasdrucken von 1 mm und weniger wird aber in den meisten Fällen erst die Inkonstanz des Kathodenfalles deutlich.

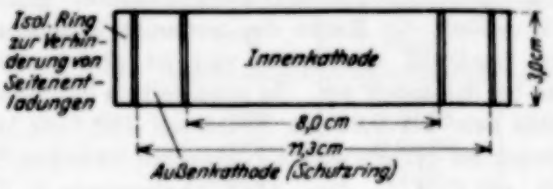


Fig. 1.

Bei Versuchen über den Zusammenhang zwischen der Stromdichte und dem anomalen Kathodenfall der Glimmentladung**** wurde auch die Abhängigkeit des normalen Kathodenfalles von der Gasdichte untersucht. Dabei fanden folgende Punkte besondere Beachtung:

1. Die Eisenkathode war eben und nach dem Schutzringprinzip konstruiert. Fig. 1 gibt ihre Abmessungen wieder.

2. Die Wärmekapazität der Kathode war so groß, daß sie sich während einer Versuchsreihe nicht merklich erwärmte.

3. Da die Kathode einen Gesamtdurchmesser von 11,3 cm, der Rezipient, in dessen Mitte sie stand, einen Durchmesser von 23 cm hatte, konnte zu recht geringen Gasdrucken übergegangen werden, ohne daß das Verhältnis Fallraumdicke : Kathodendurchmesser unzulässig groß wurde.

---

* W. Hittorf, Wied. Ann. **20**, 743, 1883.
** E. Warburg, ebenda **40**, 1, 1890.
*** E. Skinner, Phys. Rev. **5**, 483, 1915.
**** A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **49**, 358, 1928.

4. Die benutzten Gase (mit Ausnahme von Sauerstoff) wurden durch eine Glimmentladung an einer besonderen Natrium-Kalium-Kathode im Rezipienten selbst vollkommen gereinigt. Die eigentliche Kathode war während dieses Reinigungsprozesses von der in der Höhe verstellbaren Anode bedeckt, so daß sich auf ihr kein Kalium oder Natrium niederschlagen konnte.

5. Nach der völligen Reinigung des Gases wurde die eigentliche Kathode durch mehrstündige kräftige Kathodenzerstäubung von allen fremden Bestandteilen und Fremdgashäuten gründlich gereinigt. Sie war also bei den Versuchen lediglich von einer Schicht desjenigen Gases bedeckt, das untersucht wurde. Als Spannungsquelle diente eine Akkumulatorenbatterie, als Vorschaltwiderstand ein regulierbarer, hochohmiger Flüssigkeitswiderstand. Im übrigen sei hinsichtlich der Einzelheiten der benutzten Methode auf die angegebene Arbeit verwiesen.

Der normale Kathodenfall wurde nach der sogenannten Methode der behinderten Entladung gemessen, bei der keine Sonden benutzt werden. Sie besteht darin, daß die planparallele Anode der Kathode genähert wird, bis das Minimum der Spannung zwischen beiden erreicht ist. Dieses ist der normale Kathodenfall.

Besonderer Wert wurde auf möglichst große Variation des Druckes gelegt. Die Messungen an Edelgasen finden sich in Tabelle 2. Sie zeigen,

Tabelle 2. Normaler Kathodenfall V_n an einer Eisenkathode in Edelgasen in Abhängigkeit vom Gasdruck.

Helium			Neon			Argon		
Druck mm Hg	V_n Volt	Abweichung vom Mittel %	Druck mm Hg	V_n Volt	Abweichung vom Mittel %	Druck mm Hg	V_n Volt	Abweichung vom Mittel %
13,8	153,0	— 1,4	4,3	151,5	— 2,3	7,2	162,6	— 2,7
11,0	153,0	— 1,4	3,8	151,6	— 2,2	4,1	162,6	— 2,7
7,2	153,2	— 1,2	2,8	153,0	— 1,3	2,8	163,4	— 2,2
3,4	153,9	— 0,8	1,9	153,3	— 1,1	1,6	165,2	— 1,1
1,9	155,2	+ 0,06	1,2	154,8	— 0,1	1,0	167,6	+ 0,3
0,86	157,6	+ 1,6	0,77	157,6	+ 1,7	0,74	170,2	+ 1,9
0,55	157,7	+ 1,7	0,50	163,1	+ 5,2	0,51	171,9	+ 2,9
						0,31	173,6	+ 3,9
Mittel:	155,1	± 1,3		155,0	± 2,0		167,1	± 2,2

daß die Änderung des normalen Kathodenfalles mit dem Druck bei Helium am kleinsten ist. Der Gang beträgt bei ihm in dem Druckintervall von 14 bis 0,5 mm nur 3%. Bei Neon und Argon ist in einem kleineren

Druckintervall ein beträchtlich größerer Anstieg des normalen Kathodenfalles mit abnehmendem Druck vorhanden.

Da bei Sauerstoff der Kathodenfall bemerkenswert konstant ist, wurde auch die Stromdichte gemessen und nach dem in der genannten Arbeit ausführlich beschriebenen Verfahren durch Ermittlung der Übertemperatur des Gases im Fallraum auf die mittlere freie Weglänge l bezogen. So ergab sich die folgende Tabelle 3.

Tabelle 3. Normaler Kathodenfall und Glimmstromdichte in Sauerstoff an einer Eisenkathode.

p mmHg	V_n Volt	j_n mA/cm²	d_n cm	t_g °C	u_m °C	t_m °C	$\frac{1}{l}$	$l \cdot \sqrt{j}$	Abweichung von V_n, vom Mittel %
3,77	354,0	$500 \cdot 10^{-3}$	0,08	8,6	79,4	88,0	2,71	8,25	+ 0,8
2,83	352,5	255	0,106	6,8	61,2	68,0	2,18	7,35	+ 0,4
2,22	352,0	152	0,135	—	—	53,7	1,79	6,88	+ 0,3
1,71	352,0	90	0,176	3,5	40	43,5	1,43	6,62	+ 0,3
1,24	352,0	42	0,201	—	—	23,2	1,125	5,76	± 0,0
0,808	351,0	18,6	0,372	1,7	17	18,7	0,749	5,76	− 0,3
0,484	350,0	6,0	0,620	1,7	—	9,6	0,465	5,27	− 0,2
0,354	350,5	2,6	0,85	0,2	5,2	5,4	0,345	4,67	+ 0,1
0,258	346,5	1,6	1,16	—	—	4,6	0,255	5,00	− 1,1
0,161	349,9	0,8	1,86	—	—	3,0	0,159	5,61	− 0,3
0,0988	351,5	0,5	3,03	—	—	1,0	0,098	7,17	+ 0,1
Mittel:	351,0								± 0,35

Diese Tabelle zeigt, daß bei höheren Gasdrucken schon beim normalen Kathodenfall die Übertemperaturen im Fallraum bei Sauerstoff recht beträchtlich sind. Sie zeigt ferner, daß die größte Abweichung des Kathodenfalles vom Mittelwert in dem großen Druckbereich von 3,77 bis 0,1 mm bei Sauerstoff nur 1,2% beträgt. Dagegen ist die Abweichung der Stromdichte von dem Ähnlichkeitsgesetz

$$l \cdot \sqrt{j} = \text{Const}$$

(l mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle, j Stromdichte) beträchtlich größer.

Für Luft, deren Werte in Tabelle 4 wiedergegeben sind, gilt im großen und ganzen das gleiche wie für Sauerstoff.

Die Ergebnisse der Messungen an Wasserstoff sind in Fig. 2 zusammengestellt. Hier zeigt sich eine recht beträchtliche Abhängigkeit des normalen Kathodenfalles von der Gasdichte. Mit zunehmender Gasdichte nimmt er zuerst schnell, dann langsam ab und wird schließlich konstant.

Wird die Gasdichte wieder verringert, so bleibt der Kathodenfall bis zu 2 mm hinab praktisch konstant, um dann mit weiter abnehmender Gasdichte stark anzusteigen und die bei geringer zunehmender Gasdichte vorhandenen Werte zu erreichen.

Tabelle 4. Normaler Kathodenfall V_n an einer Eisenkathode in Luft.

Druck mm Hg	V_n Volt	Abweichung vom Mittel %
2,4	340	± 0,0
1,5	338	— 0,6
0,84	337	— 0,9
0,37	337	— 0,9
0,22	338	— 0,6
0,14	352	+ 3,5
	Mittel: 340	± 1,1

Daß diese Erscheinung nicht etwa durch Verunreinigungen des Wasserstoffs hervorgerufen wird, die während der Entladung allmählich verschwinden, ergibt sich schon daraus, daß mit abnehmendem Gasdruck

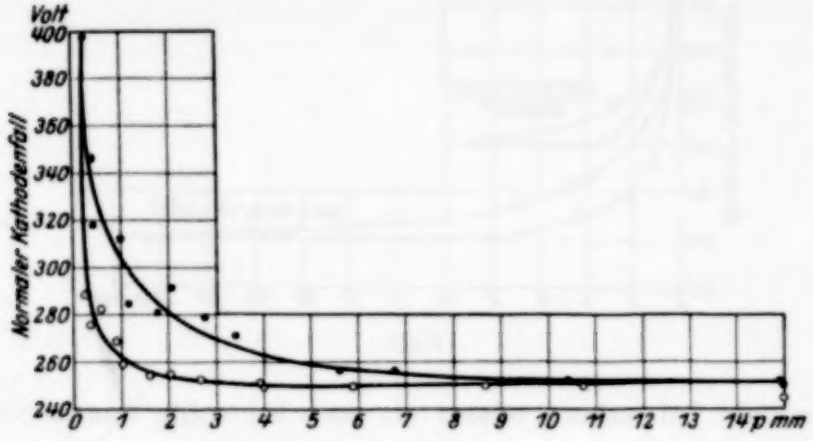


Fig. 2.

der Kathodenfall wieder stark ansteigt. Außerdem hatte der Wasserstoff vor den Versuchen über Nacht über fein verteiltem metallischen Natrium gestanden, das durch Zersetzung von NaN_3 erzeugt und völlig rein war. Auch hier ist das Ähnlichkeitsgesetz

$$l\sqrt{j} = \text{Const}$$

nicht erfüllt, wie die folgende Tabelle 5 zeigt, bei welcher keine Temperaturkorrektion angewandt ist, erstens weil sie bei der guten Wärmeleitfähigkeit

Tabelle 5. Normaler Kathodenfall V_n und Stromdichte j an einer Eisenkathode in Wasserstoff in Abhängigkeit vom Gasdruck p.

p mm	V_n Volt	j_n mA/cm²	$\frac{\sqrt{j_n}}{p}$	p mm	V_n Volt	j_n mA/cm²	$\frac{\sqrt{j_n}}{p}$
0,413	318	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$	$2{,}65 \cdot 10^{-1}$	0,241	288	—	—
1,15	285	12	3,01	0,354	277	—	—
1,74	281	24,6	3,76	1,03	259	—	—
2,73	279	64,0	2,93	1,59	254	$2{,}4 \cdot 10^{-2}$	—
3,40	280	123	3,26	2,68	253	21	$3{,}63 \cdot 10^{-1}$
5,60	256	392	3,54	3,92	251	59	2,87
10,4	252	640	2,44 (2,62*)	6,72	251	156	3,19
15,0	250	—	—	10,7	250	440	3,12
			—	15,0	245	600	2,29

* Bei Anwendung der Temperaturkorrektion.

des Wasserstoffs nur gering ist und zweitens den Gang der $l\sqrt{j}$-Werte nur noch vergrößern, den Beweis der Inkonstanz also verschärfen würde.

Fig. 3 zeigt die Messungen an Stickstoff, der aus NaN_3 hergestellt war. Die Form der Kurve ist die gleiche wie bei Wasserstoff. Auch hier

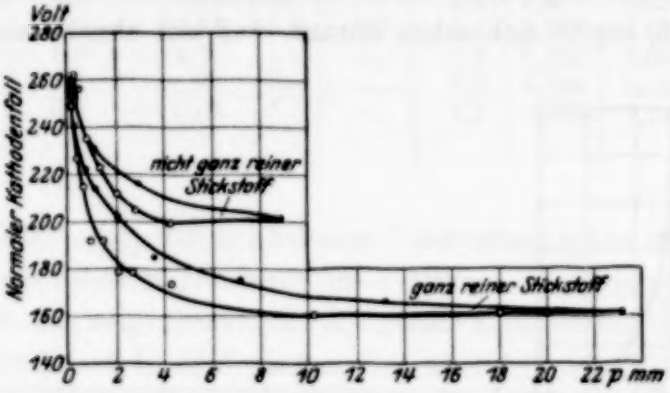


Fig. 3.

besteht sowohl bei nahezu reinem als auch bei völlig reinem Stickstoff eine starke Abhängigkeit des normalen Kathodenfalles vom Gasdruck. Er sinkt von 260 Volt bei sehr geringen Gasdrucken auf etwa 160 bei großen.

Die Ursachen dieser Inkonstanz des normalen Kathodenfalles dürften die gleichen sein wie die Ursachen der Ungültigkeit der Ähnlichkeitsgesetze im Gebiete des anomalen Kathodenfalles, die in der mehrfach erwähnten Arbeit gezeigt worden ist. Diejenigen Gase, bei denen in der Nähe des normalen Kathodenfalles die Ähnlichkeitsgesetze am besten erfüllt sind, haben auch den konstantesten Kathodenfall. Ebenso wie dort scheint es also auch hier nötig zu sein, zu sehr geringen Gasdrucken und

damit zu sehr großen Gefäßabmessungen überzugehen, wenn man den nicht durch sekundäre Vorgänge gestörten Kathodenfall ermitteln will.

Von besonderer Wichtigkeit ist die Abhängigkeit des Kathodenfalles vom Druck für die Untersuchung der Abhängigkeit des Kathodenfalles vom Material der Kathode, weil dabei sogleich die schwierige Frage entsteht, welcher Parameter beim Übergang von einem Kathodenmaterial zum anderen konstant zu halten ist. Wird der Gasdruck konstant gehalten, so ist die Stromdichte vom Kathodenmaterial abhängig, wird bei konstanter Stromdichte gearbeitet, so muß für jedes Material ein anderer Gasdruck eingestellt werden. Das Beste dürfte sein, den Zusammenhang zwischen Kathodenfall und Material der Kathode in Helium zu untersuchen, da bei diesem die Abhängigkeit des Kathodenfalles vom Druck so gering ist, daß sie nicht stört, während bei Sauerstoff und Luft, für die das gleiche gilt, die störenden Oxydationsvorgänge klare Gesetzmäßigkeiten verwischen dürften.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung zu Berlin-Dahlem.)

Festigkeitseigenschaften von Kristallen einer veredelbaren Aluminiumlegierung.

Von **R. Karnop** und **G. Sachs.**

Mit 20 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Mai 1928.)

Einzelne Kristalle einer Legierung mit 5 % Cu lassen sich ähnlich wie von Aluminium durch Dehnen um 1,5 % und 6tägiges Glühen bis 525° herstellen. Eine Reihe solcher Kristalle wurde Zerreißversuchen unterworfen, und zwar besonders, nachdem sie durch Abschrecken von 525° und Anlassen auf 100° veredelt worden waren. Die Streckgrenze dieser Kristalle lag zwischen 18 und 34,4 kg/mm². Wurde unter der Annahme, daß die Kristalle sich ebenso wie Aluminiumkristalle verhalten, die wirksame Schubspannung in der Gleitfläche berechnet, so war diese mit einer mittleren Abweichung von $\pm$ 8 % konstant = 9,3 kg/mm². Auch die sehr verschiedenen Dehnungskurven der Kristalle rückten bei Umrechnung auf kristallographische Größen zusammen. Durch die Veredelung wird besonders die Streckgrenze und auch die Festigkeit der Kristalle sehr erhöht, ohne daß die Dehnung leidet. Es findet also eine Verbesserung der technisch wichtigen Eigenschaften statt, wie sie etwa durch Kaltverformung nicht erreicht werden kann. Weitere Versuche über die Rekristallisation der zerrissenen Kristallstäbe zeigten, daß die veredelten Kristalle ähnlich wie Aluminiumkristalle erst bei sehr hoher Temperatur rekristallisierten, und daß dabei verhältnismäßig große Kristalle entstanden. Bei den ausgeglühten Kristallen bildete sich dagegen schon etwa 100° früher ein feinkörniges Gefüge. In bezug auf die Rekristallisation sind also die ausgeglühten Kristalle viel stärker „gestört" als die veredelten, vermutlich infolge der Anwesenheit der ausgeschiedenen Verunreinigungen. Im veredelten Zustande ist aber danach die Anwesenheit ausgeschiedener Bestandteile, auch in sehr fein verteiltem Zustande, wenig wirksam. Die Veredelungsfähigkeit müßte dann als eine Eigenschaft des Kristallgitters angesprochen werden, das durch das Ausscheidungsbestreben in einen besonderen, instabilen Zustand übergeführt wird.

Ebenso wie von reinen Metallen, lassen sich auch von einphasigen Legierungen einzelne Kristalle nach verschiedenen Verfahren planmäßig herstellen. Selbst die Anwesenheit einer zweiten Kristallart in geringer Menge beeinträchtigt die Kristallausbildung des Hauptbestandteils kaum. Bei der Rekristallisation fördern sogar gewisse Zusätze die Entstehung großer Kristalle.

Legierungen, die bei hohen Temperaturen aus einer Kristallart bestehen, bei niedrigen Temperaturen aber zur Ausscheidung einer zweiten Kristallart neigen, sind in der Regel vergütbar oder veredelbar. Bei Unterdrückung des Ausscheidungsvorganges durch Abschrecken und Auslösung durch Lagern oder gelindes Erwärmen können die Festigkeitseigenschaften in weiten Grenzen verändert werden. Die bekanntesten

Beispiele hierfür bieten die vergütbaren Aluminiumlegierungen. Daß die Eigenschaftsänderungen an den Ausscheidungsvorgang gebunden sind, ist durch zahlreiche Untersuchungen sichergestellt; jedoch ist es bisher nicht gelungen, die Veredelung mit dem Ablauf der Ausscheidung zu koppeln.

Auch von solchen Legierungen lassen sich, wie im folgenden gezeigt wird, äußerlich einheitliche Kristalle herstellen, die die Fähigkeit zur Vergütung besitzen*. Die veredelten Kristalle verhalten sich bei mechanischer Beanspruchung nicht wesentlich anders als Kristalle anderer Aluminiumlegierungen**.

Herstellung einzelner Kristalle. Es wurde zunächst versucht, von drei Legierungen (99 % Al, 0,5 % Mg — 95 % Al, 5 % Cu — 94 % Al, 0,5 % Mg, 5% Cu)*** Kristalle in ähnlicher Weise wie bei technisch reinem Aluminium**** zu züchten. 15 cm lange Stücke von gezogenem Draht von 3 mm Durchmesser wurden zunächst bei 525° 6 Stunden und bei 300° 1 Stunde geglüht, nach langsamer Abkühlung um 1 bis 3% in einer Zerreißmaschine gereckt und innerhalb 6 Tagen von 450 auf 515° C erhitzt. Die Legierung mit 5 % Cu† bildete nach 1,5 % Dehnung durchweg Kristalle, welche die Stablänge (150 mm) zum größten Teil einnahmen. Oberflächlich waren kleine Kristalle zurückgeblieben, die durch Abätzen beseitigt wurden.

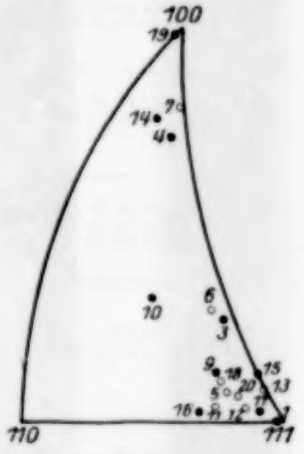


Fig. 1. Orientierung der untersuchten Kristalle.
● veredelt,
○ geglüht.

Bei den anderen beiden Legierungen entstanden auf diese Weise nur etwa 1 cm lange Kristallstücke. Die Legierung mit 0,5 % Mg neigte schon bei der ersten Glühbehandlung zur Ausbildung großer Kristalle, besonders auch bei Verwendung dünner Drähte von 1 mm Durchmesser.

Die Orientierungsbestimmung wurde an Hand von Laueaufnahmen (senkrecht zur Stabachse) vorgenommen††. Eine Feststellung der

* G. Sachs, ZS. f. Metallkde. **18**, 209—212, 1926.

** C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 289—296, 1926; (A) **115**, 133—147, 1927.

*** Den Dürener Metallwerken sind wir für die bereitwillige Herstellung der benötigten Legierungen zu besonderem Danke verpflichtet.

**** H. C. H. Carpenter und C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. (A) **100**, 329—353, 1921; R. Karnop und G. Sachs, ZS. f. Phys. **42**, 283—301, 1927.

† Genaue Zusammensetzung: 5,01 % Cu, 0,35 % Si, 0,37 % Fe, Rest Al.

†† E. Schiebold und G. Sachs, ZS. f. Krist. **63**, 34—48, 1926.

Orientierung an Hand der Ätzreflexe war nicht möglich, da eine genügend glänzende Ätzung nicht erzielt werden konnte. Die Kristalle bevorzugten die Würfeldiagonale als Wachstumsrichtung und mieden die Würfelflächendiagonale (vgl. Fig. 1).

Der größte Teil der Kristalle wurde durch Abschrecken von 525° ($^1/_2$ Stde.) in Wasser von Raumtemperatur und Anlassen auf 100° ($^1/_2$ Stde.) in einen Zustand gebracht, der nach Versuchen an feinkristallinem Draht hohe Festigkeit und Dehnung aufwies. Die übriggebliebenen Kristalle waren nach dem Glühen bei 525° langsam im Ofen erkaltet, der noch 1 Stunde auf 300° gehalten wurde. Die wichtigsten Daten der untersuchten Kristalle gibt Tabelle 1 wieder.

Fig. 2. Andeutungen von Gleitlinien bei einem zerrissenen Kristall. Viermal vergrößert.

Der Verformungsvorgang. Die Kristallstäbe wurden Zerreißversuchen unterworfen und bei verschiedenen Belastungen der größte und kleinste Durchmesser an 1 bis 2 Stellen mit Hilfe einer Mikrometerschraube gemessen.

Dieses Verfahren gibt schon einen gewissen Einblick in den Verformungsmechanismus. Solange nämlich einfache Gleitung auf einem Gleitsystem stattfindet (nach Taylor und Elam* ist die Gleitfläche eine Oktaederfläche {111} und die Gleitrichtung eine Würfelflächendiagonale [110]), muß sich ein Kristallstab im allgemeinen in einer Richtung verbreitern**. Im vorliegenden Falle war allerdings eine genaue Beurteilung dadurch beeinträchtigt, daß die Kristalle keinen runden, sondern einen annähernd elliptischen Querschnitt (bis 2% Unterschied) hatten. Auch erfolgte anfänglich bei den nahezu elastischen Beanspruchungen eine Dickenabnahme in allen Richtungen um einige $^1/_{1000}$ mm. Trotzdem konnte bei Kristallen solcher Orientierungen, die sich theoretisch am stärksten verbreitern mußten, die

* G. J. Taylor und C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. (A) **102**, 643—667, 1923; (A) **108**, 28—51, 1925.

** H. Mark, M. Polanyi und E. Schmid, ZS. f. Phys. **12**, 58—116, 1922; Frhr. v. Göler und G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 103—115, 1927.

Tabelle 1. Kennziffern von Kristallen einer veredelbaren Aluminiumlegierung.

Zustand	Nr.	Winkel der Stabachse zu den Würfelkanten			Streckgrenze			Höchstlast	Gleichmäßige Querschnittsverminderung	Gleichmäßige Dehnung	Trennspannung			Winkel der Bruchfläche zur Stabachse	Bemerkungen
					Zugspannung	τ/s	Schubspannung				Reißfestigkeit	τ/s	Schubspannung		
		α_1	α_2	α_3	s_s kg/mm²		τ_s kg/mm²	σ_B kg/mm²	q_h %	δ_h %	s_b kg/mm²		τ_b kg/mm²		
Veredelt (abgeschreckt von 525° in H_2O; angelassen 100° ½ Stde).	1	54	54	56	34,4	0,286	9,8	45,6	7,2	8	49,2	0,291	14,3	—	Zusammengesetzte Bruchfläche
	3	36	64	67	22,5?	0,399	8,9	35,4	12,3	14	41,4	0,400	16,6	42	
	4	12	80	83	18,8	0,462	8,7	33,6	13,2	15	38,7	0,454	17,6	46	
	9	43	57	66	24,5	0,400	9,8	41,1	12,6	14	47,0	0,371	17,4	42	
	10	31	62	77	20,2	0,482	9,7	36,7	10,4	11[5]	40,9	0,461	18,9	40[5]	
	14	10	81	86	18,0	0,462	8,3	33,0	16,3	19	39,4	0,453	17,8	48	
	15	46	60	60	25,0	0,340	8,5	42,0	6,7	7	44,9	0,347	15,6	43	
	16	47	50	68	22,2	0,400	8,9	38,0	20,7	26	47,9	0,364	17,4	37	Zusammengesetzte Bruchfläche Fließkegel
	17	51	54	59	31,0	0,320	9.4	43,1	9,0	10	48,5	0,312	15,2	—	
	19	1	89	90	24,0	0,418	10,1	36,9	16,0	19	43,8	0,436	19,1	—	
							$9{,}3 \pm 0{,}7$								
	Hauf-werk	—	—	—	13,8	—	—	33,3	16,6	20	—	—	—	—	
	do.	—	—	—	14,8	—	—	33,5	16,7	20	—	—	—	—	
Geglüht (300° 1 Stde.)	5	46	55	64	6,4	0,380	2,4	22,2	11,1	13	—	—	—	45[5]	
	6	35	64	69	4,0	0,433	1,9	19,7	13,9	16	—	—	—	48	
	7	9	83	84	3,2	0,452	1,5	17,5	9,2	10	—	—	—	—	Fließkegel
	11	48	52	66	5,4	0,378	2,2	21,6	14,3	17	—	—	—	43	
	12	51	53	60	7,2	0,325	2,5	23,4	10,8	12	—	—	—	44	
	13	49	57	59	5,4	0,328	1,9	23,6	11,2	13	—	—	—	46	
	18	44	55	66	3,2	0,404	1,6	21,9	14,7	17	—	—	—	45	
	20	48	55	63	4,2	0,365	1,5	23,3	10,1	11	—	—	—	45	
							$1{,}9 \pm 0{,}4$								
	Hauf-werk	—	—	—	4,4	—	—	20,6	11,7	13	—	—	—	—	

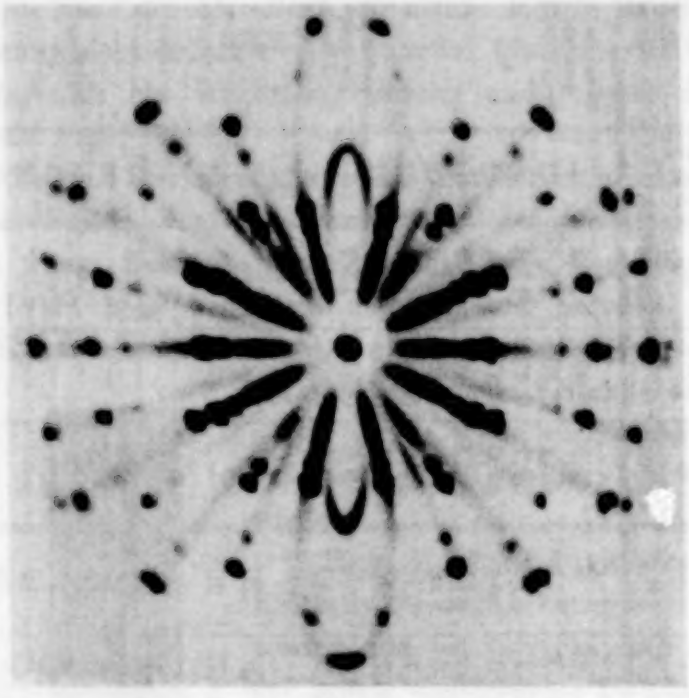


Fig. 3.
Kristall 3: Stabachse nahe [211].

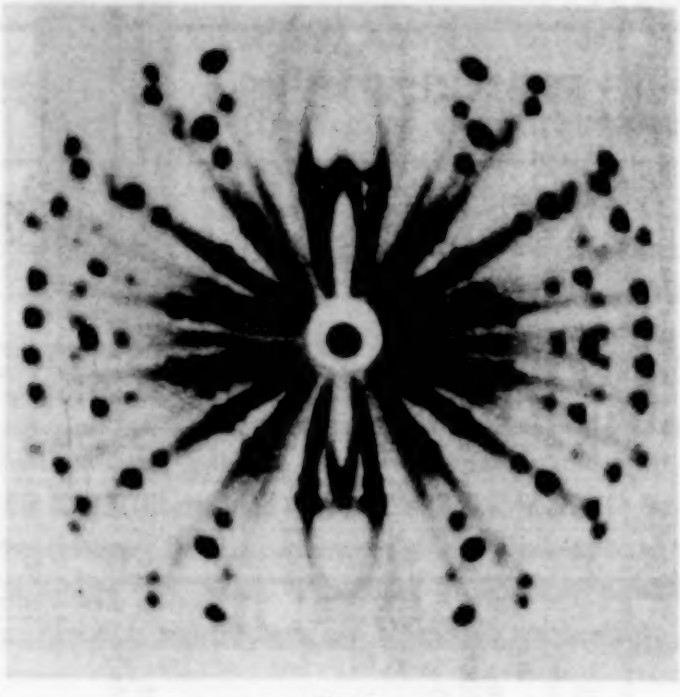


Fig. 4.
Kristall 4: Stabachse nahe [511].

Fig. 3 und 4. Drehaufnahmen von zerrissenen Kristallen einer Aluminiumlegierung.

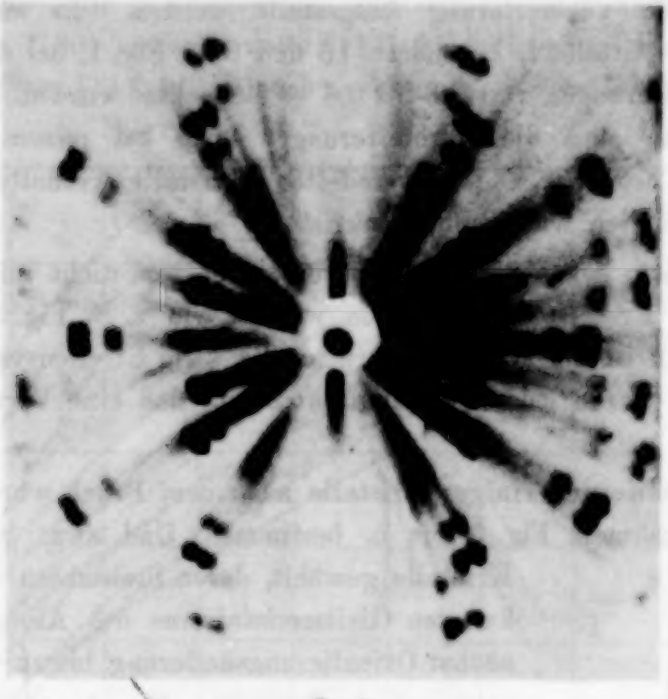


Fig. 5.
Kristall 19: Stabachse nahe [100].

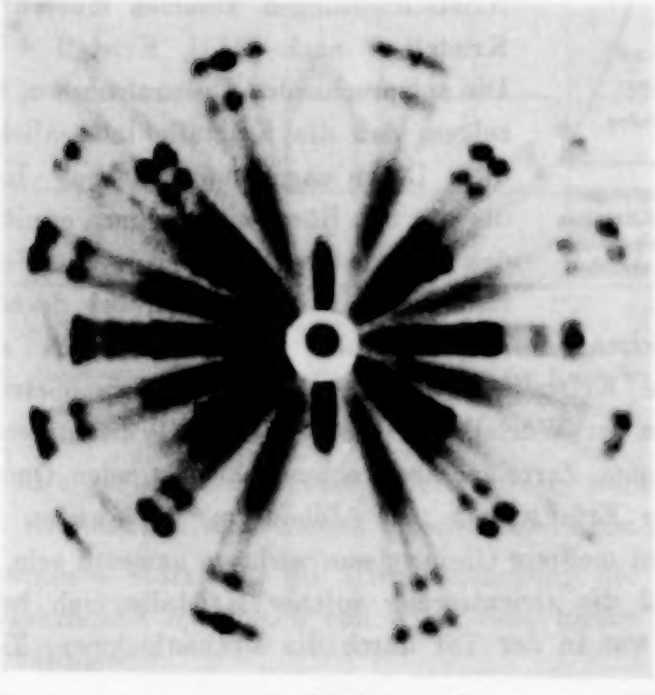


Fig. 6.
Kristall 1: Stabachse nahe [111].

Fig. 5 und 6. Drehaufnahmen von zerrissenen Kristallen einer Aluminiumlegierung.

zu erwartende Verbreiterung festgestellt werden. Es sind dies die Kristalle im Mittelfeld, besonders 16 und 9 in Fig. 1, bei denen Durchmesserverbreiterungen von 0,3 bis 0,4 % beobachtet wurden. Bei anderen Orientierungen sind die Verbreiterungen auch bei reinem Aluminium gering oder negativ *. Die veredelten Kristalle verhalten sich also darin ganz ähnlich wie Aluminiumkristalle.

Gleitlinien ließen sich bei gedehnten Stäben nicht mit Sicherheit nachweisen. Erst nach dem Bruch waren, wie z. B. Fig. 2 zeigt, bei einigen Stäben in der Nähe der Bruchstelle zwei Streifensysteme zu erkennen. Sie waren jedoch so unvollkommen, daß eine Vermessung unmöglich war.

Die Orientierung einiger Kristalle nach dem Bruch wurde an Hand von Drehaufnahmen, Fig. 3 bis 6, bestimmt. Und zwar wurden zwei Kristalle gewählt, deren Stabachsen bei dem bekannten Gleitmechanismus des Aluminiums (zunächst Orientierungsänderung bis zur Grenze des sphärischen Dreiecks, Fig. 1, auf die Gleitrichtung [101], dann auf der Grenzlinie auf die [211]-Richtung hin **) in die Nähe wichtiger Kristallrichtungen kommen mußten. Und zwar Kristall 3 nach [211], Kristall 4 nach [511]. Die entsprechenden Drehaufnahmen, Fig. 3 und 4, zeigen, daß die Kristalle tatsächlich fast genau diese Lagen angenommen haben. In Fig. 7 sind die aus den Röntgenaufnahmen ermittelten Lagen den berechneten gegenübergestellt. Ferner wurden zwei Kristalle untersucht, bei denen von vornherein Abweichungen vom üblichen Gleitmechanismus zu erwarten waren. Diese Kristalle 19 und 1 hatten hochsymmetrische Orientierungen, nahe der Würfelkante [100] und der Würfeldiagonalen [111]; sie behielten beim Zerreißversuch einen nahezu runden Querschnitt bei; und nach den Erfahrungen an Aluminium *** konnten bei solchen Kristallen leicht mehrere Gleitsysteme wirksam gewesen sein. Dies führt aber dazu, daß die Orientierung solcher Kristalle sich beim Versuch wenig ändert, was in der Tat durch die Drehaufnahmen, Fig. 5 und 6,

Fig. 7. Orientierungsänderungen von Kristallen einer Aluminiumlegierung beim Zerreißversuch.

* R. Karnop und G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 116—139, 1927.
** G. I. Taylor und C. F. Elam, a. a. O.
*** R. Karnop und G. Sachs, a. a. O.

bestätigt wird. Die Stabachse des Kristalls 19 liegt nach dem Bruch etwa 4° von [100] entfernt nach [111] hin, diejenige des Kristalls 1 höchstens 2° von [111] ab. Dabei weichen die Kristalle allerdings, wie

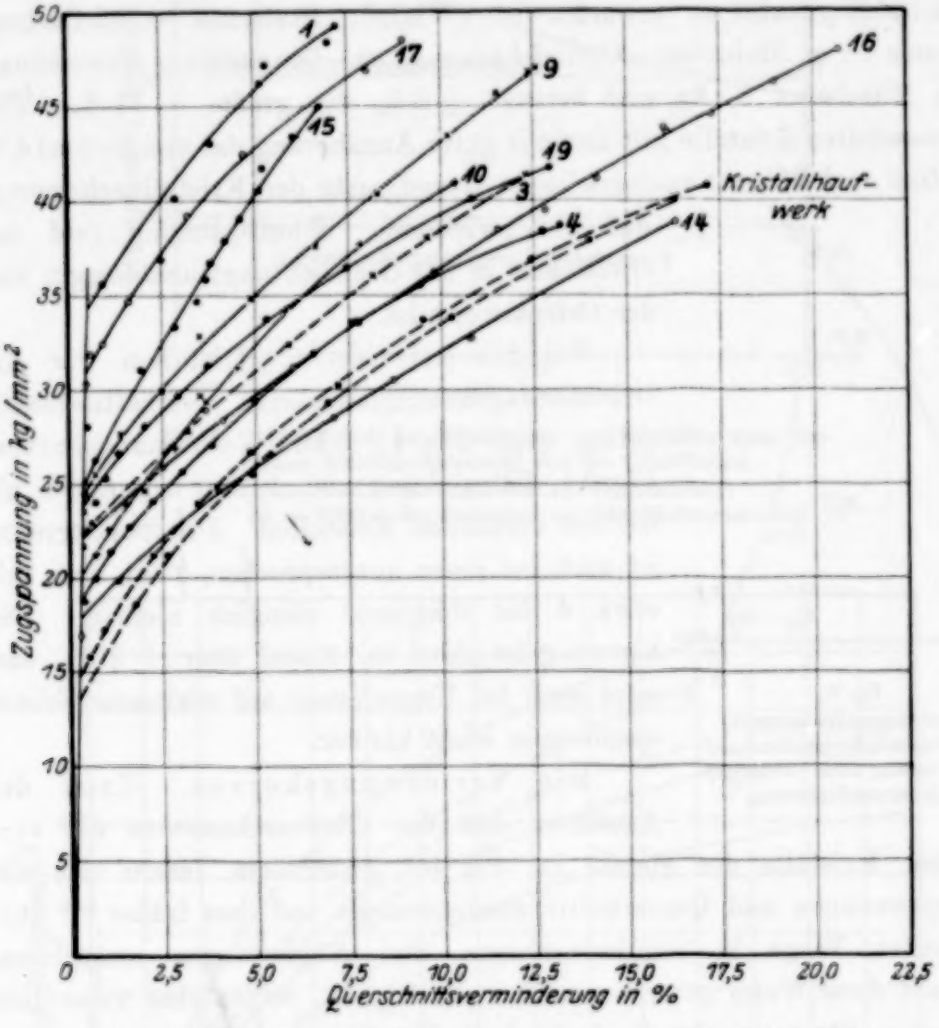


Fig. 8. Spannung-Querschnittsverminderungskurven von Kristallen einer Aluminiumlegierung in veredeltem Zustande.

Fig. 7 zeigt, auch gar nicht sehr weit im erwartetem Sinne von den aus dem strengen Gleitmechanismus heraus berechneten Lagen ab.

Eine besondere Stütze für die Übereinstimmung der Gleitelemente der Legierungskristalle mit denen von Aluminium bieten außerdem die Spannungsverhältnisse.

Der Fließbeginn. In Fig. 8 ist der Spannungsverlauf der veredelten Kristalle in Abhängigkeit von der Querschnittsverminderung aufgetragen. Das Fließen setzt nach geringen elastischen Verformungen

ziemlich plötzlich ein*. Die Zugspannung an dieser Streckgrenze liegt zwischen 18 und 36 kg/mm² und ist nach Fig. 9 und 10 eine Funktion der Orientierung, und zwar ganz so, wie es bei konstanter Schubspannung auf der Gleitfläche des Aluminiums (Oktaederfläche) in der Gleitrichtung (Flächendiagonale) zu erwarten ist (Winkel: Stabachse—Gleitflächennormale $= \varphi$, Stabachse—Gleitrichtung $= \varrho$). Die mittlere Abweichung vom Mittelwert 9,3 kg/mm² beträgt $\pm$ 8 %, die größte $-$ 11 %. Für die veredelten Kristalle gilt also mit guter Annäherung das von Schmid** an Zink und Wismut nachgewiesene Grundgesetz der Kristallverformung, daß die „wirksame" Schubspannung (auf der Gleitfläche in der Gleitrichtung) unabhängig von der Orientierung ist.

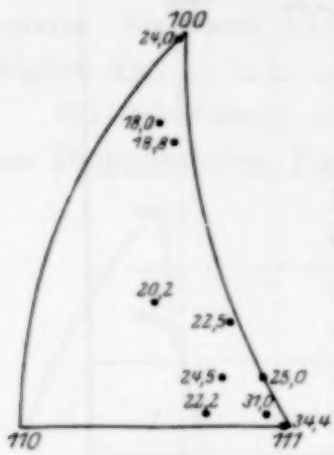


Fig. 9.
Streckgrenze (in kg/mm²) von Kristallen verschiedener Orientierung einer veredelten Aluminiumlegierung.

Bei den unveredelten Kristallen war die Orientierungsmannigfaltigkeit verhältnismäßig gering (vgl. Fig. 1). Die Verformungskurven, Fig. 11, fallen daher viel dichter zusammen als bei den veredelten Kristallen. Die Streckgrenze ist auch bei ihnen ausgesprochen, liegt aber mit etwa 4 bis 8 kg/mm² ziemlich niedrig. Die Streuung ist dabei im Mittel über $\pm$ 20 % und wird auch bei Umrechnung auf wirksame Schubspannungen nicht kleiner.

Die Verformungskurven. Unter der Annahme, daß der Gleitmechanismus der veredelten Kristalle der gleiche ist wie bei Aluminium, lassen sich die Zugspannungen und Querschnittsverminderungen auf dem früher*** entwickelten Wege in Schubspannungen und Abgleitungen umrechnen. Die auf diese Weise gewonnenen Kurven, Fig. 12, zeigen eine wesentlich geringere Streuung als die technologischen Kurven, Fig. 8. Sie verlaufen innerhalb eines Streuungsgebietes, das mit $\pm$ 15 % Abweichung von einer mittleren Kurve von gleicher Größenordnung ist wie für die Schubspannung an der Streckgrenze ($\pm$ 8 %) und nicht wesentlich über die

* Der allmähliche Übergang bei einigen Kristallen ist vermutlich auf Störungen zurückzuführen (vgl. G. Sachs und H. Shoji, ZS. f. Phys. **45**, 776—796, 1927). Er wurde, wie Fig. 8 zeigt, durch einen scharfen Knick wie bei den andern Kristallen ersetzt.

** E. Schmid, Proc. Int. Congress Applied Mechanics Delft 1925, S. 342—353; P. Rosbaud und E. Schmid, ZS. f. Phys. **32**, 197—225, 1925; M. Georgieff und E. Schmid, ZS. f. Phys. **36**, 759—774, 1926.

*** Frhr. v. Göler und G. Sachs, a. a. O.; R. Karnop und G. Sachs, a. a. O.

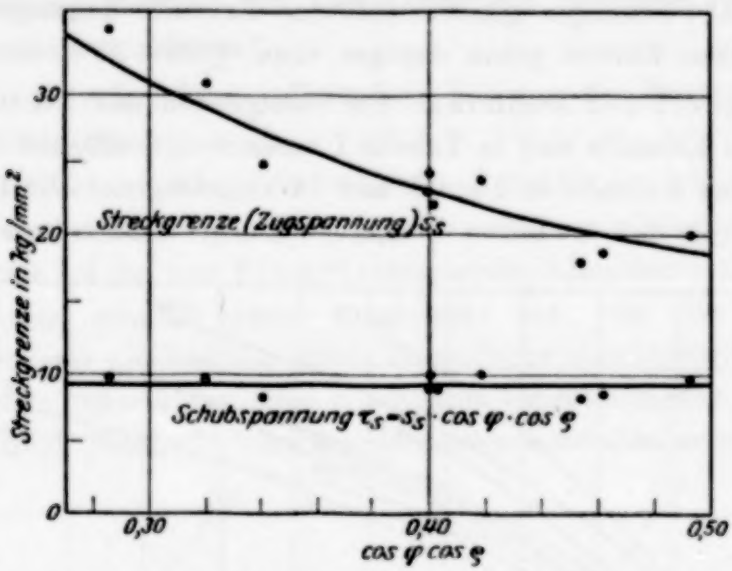


Fig. 10. Abhängigkeit der Streckgrenze von Kristallen einer veredelten Aluminiumlegierung von der Orientierung.
(ϱ = Winkel der Stabachse zur Gleitrichtung)
(φ = Winkel der Stabachse zur Gleitflächennormale.)

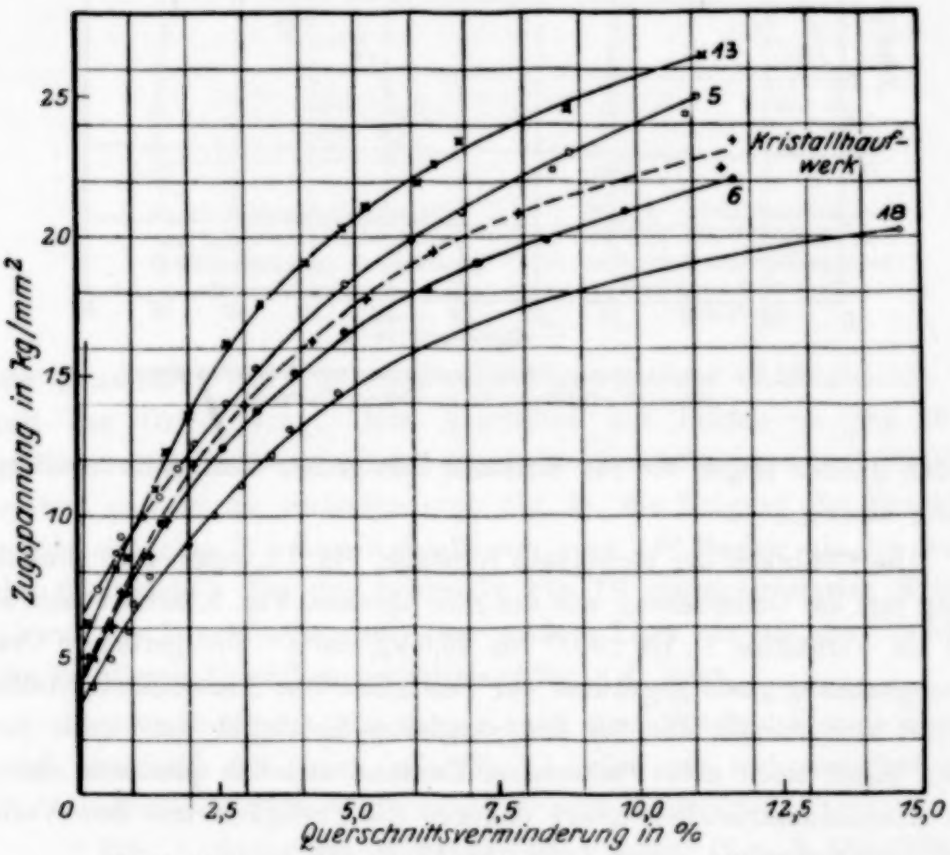


Fig. 11. Spannung-Querschnittsverminderungskurven von Kristallen einer Aluminiumlegierung (geglüht).

zufälligen Abweichungen gleichorientierter Kristalle hinausgeht. Die technologischen Kurven gehen dagegen etwa $\pm 25—50\,\%$ auseinander.

Festigkeit und Dehnung. Die Festigkeiten und Dehnungen der untersuchten Kristalle sind in Tabelle 1 zusammengestellt und die Werte der veredelten Kristalle in Fig. 13 und 14 eingetragen. Die Dehnungswerte bewegen sich zwischen 7 und 26 % und streuen erheblich, im

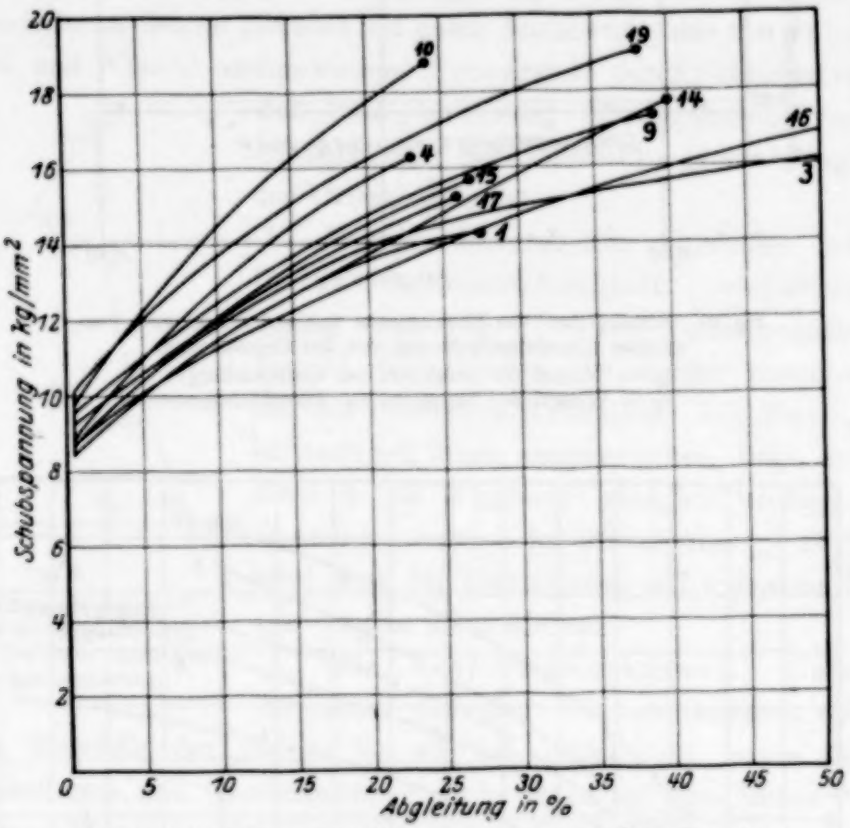


Fig. 12. Schubspannung-Abgleitungskurven von Kristallen einer Aluminiumlegierung in veredeltem Zustande.

großen ganzen liegen sie für Kristalle mit großer Festigkeit verhältnismäßig niedrig.

Die Festigkeit der vergüteten Kristalle, Fig. 13, zeigt einen ähnlichen Gang mit der Orientierung wie die Streckgrenze, Fig. 9, ändert sich aber nur im Verhältnis 1 : 1,4 (33,0 bis 45,6 kg/mm²). Die geringere Orientierungsabhängigkeit gegenüber der Festigkeit von Aluminiumkristallen* erklärt sich daraus, daß bei den veredelten Kristallen der Bruch durch einen bisher noch nicht bekannten Umstand ziemlich plötzlich eintritt. Bei Aluminiumkristallen hängt dagegen die Festigkeit mit dem Verlauf

* R. Karnop und G. Sachs, a. a. O.

der Spannung während der Verformung eng zusammen und läßt sich sogar rechnerisch erfassen*.

Der Bruch. Eine vollständige Klärung des Bruchvorganges ist bisher nicht gelungen.

Die Bruchausbildung der einzelnen Kristalle ist, wie Fig. 15 zeigt, von ihrer Orientierung abhängig. Bei mittleren Orientierungen tritt, ähnlich wie bei den von Elam** untersuchten Aluminium–Zinkkristallen, eine einzige, ziemlich glatte Bruchfläche auf. Bei den unveredelten Kristallen war die Neigung dieser Bruchfläche durchschnittlich 45°; die Einzelwerte schwankten ohne ersichtliche Gesetzmäßigkeit zwischen 43 und 48° (vgl. Tabelle 1). Bei den veredelten Kristallen zeigt die Neigung

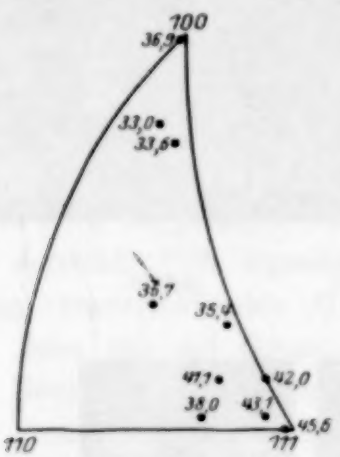


Fig. 13. Festigkeit (in kg/mm²) von Kristallen verschiedener Orientierung einer veredelten Aluminiumlegierung.

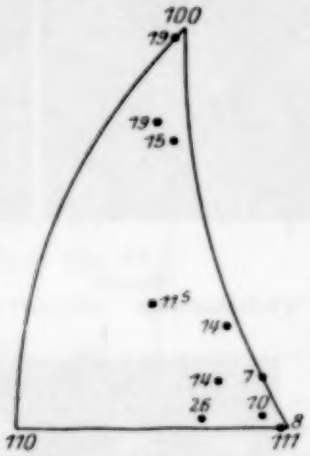


Fig. 14. Höchstlastdehnung (in %) von Kristallen verschiedener Orientierung einer veredelten Aluminiumlegierung.

der Bruchfläche zur Stabachse nach Fig. 16 einen systematischen Gang mit der Orientierung. Mit Ausnahme der beiden in Fig. 16 eingeklammerten Kristalle scheint dabei die Bruchfläche einem Gleitliniensystem parallel zu verlaufen (vgl. Fig. 2); die Neigung der Bruchfläche ergibt sich aber für diese Kristalle um etwa 10° flacher als die Neigung der Gleitfläche. Bei den beiden in Fig. 16 eingeklammerten Kristallen nimmt die Bruchfläche eine ganz andere Lage ein als die Gleitfläche, die bei diesen Kristallen verhältnismäßig steil liegt.

Bei Kristallstäben, die nahezu nach einer Würfeldiagonale orientiert sind, setzt sich der Bruch, wie Fig. 15 zeigt, aus mehreren fast ebenen

* Frhr. v. Göler und G. Sachs, ZS. f. techn. Phys. 8, 586—594, 1927.
** C. F. Elam, a. a. O.

Flächen zusammen. Die Neigung dieser Flächen zueinander läßt jedoch ebenfalls keine Rückschlüsse zu, ob wir es hier mit wirklichen Kristallflächen zu tun haben. Kristalle, deren Stabachse nahe einer Würfelkante liegt, zeigen keine glatten Trennungsflächen, sondern ziehen sich ähnlich wie Haufwerkstäbe zu einem deutlichen Fließkegel aus.

Die Kräfteverhältnisse beim Bruch veranschaulicht Fig. 17. Da der Bruch unter geringem Lastabfall ziemlich plötzlich erfolgt, kann die im

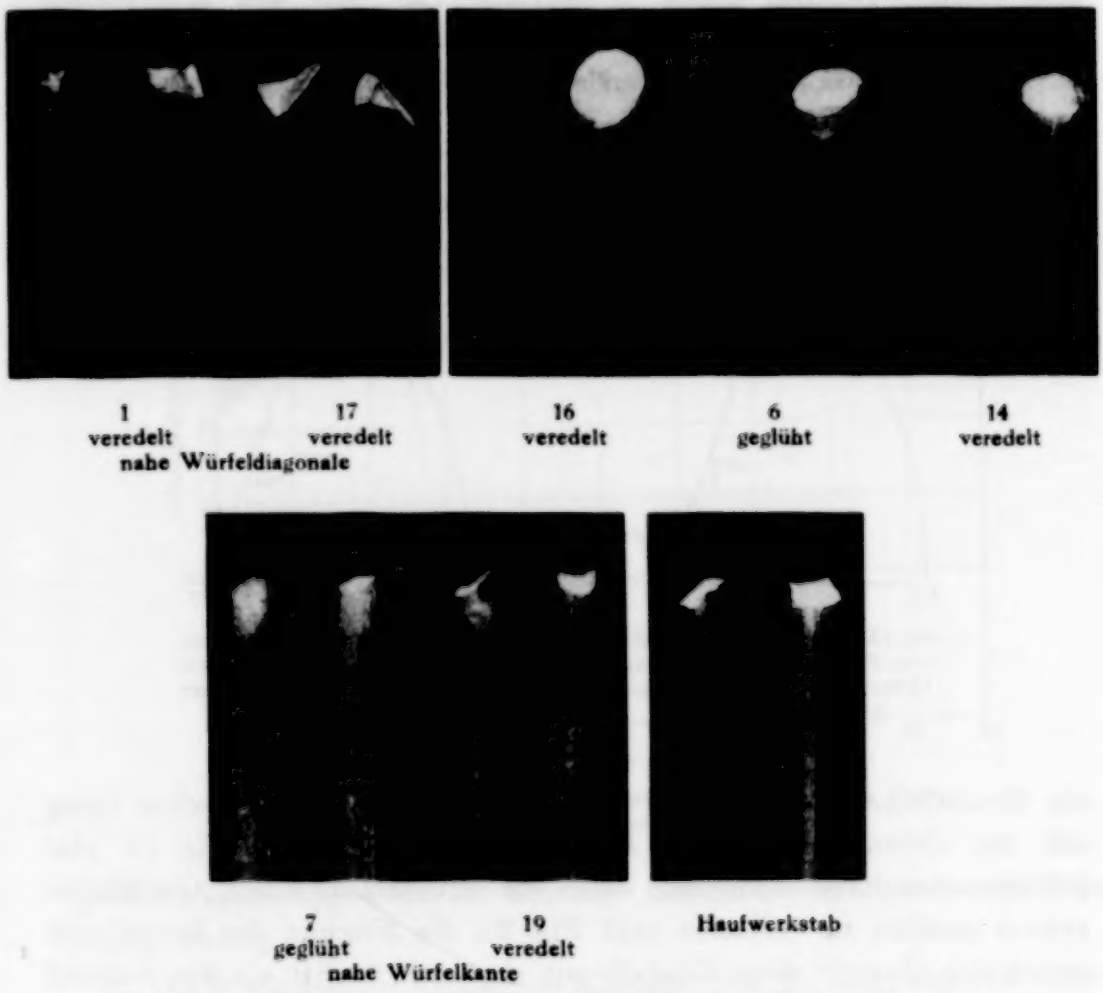


Fig. 15. Bruchausbildung von Kristallen einer veredelbaren Aluminiumlegierung. 2,5 mal vergrößert.

Augenblick der Höchstlast getragene Spannung wohl als Reißfestigkeit angesprochen werden. Diese ist in systematischer Weise von der Orientierung abhängig. Berechnet man hieraus nun etwa die Schubspannung auf der Gleitfläche, so ist diese in umgekehrter Weise von der Orientierung abhängig. In noch stärkerem Maße gilt dies für die Normalspannung auf der Gleitfläche. Die Schubspannung auf der gemessenen

Bruchfläche anderseits ist in ähnlicher Weise von der Orientierung abhängig wie die Reißfestigkeit, und nur die Normalspannung auf der Bruchfläche zeigt keinen Gang mit der Orientierung. Die Übereinstimmung dieser Werte ist aber nicht gut genug, um hieraus den Schluß ziehen zu können, daß allein die Größe der Normalspannung in der Bruchfläche für den Bruchvorgang maßgebend ist.

Einfluß der Veredelung. Die Laueaufnahmen von veredelten und unveredelten Kristallen unterscheiden sich, wie Fig. 18 und 19 zeigen, nur sehr wenig voneinander. Beim geglühten Kristall ist allerdings die Begrenzung der Laueflecken schärfer, der Asterismus geringer. Daraus läßt sich aber nur entnehmen, daß das an sich niemals vollkommen einwandfreie Gitter von Metallkristallen bei diesen Legierungen durch den Vergütungsvorgang in geringem Maße unregelmäßig verzerrt wird. Diese Feststellung will wenig besagen, da der gleiche Effekt z. B. auch bei geringen Verformungen der Kristalle entsteht. Ob irgendwelche für die Veredelung kennzeichnenden Gitteränderungen eintreten, kann nur auf Grund von sehr verfeinerten Röntgenverfahren festgestellt werden.

Fig. 16. Neigung der Bruchfläche zur Stabachse bei verschieden orientierten Kristallen einer veredelten Aluminiumlegierung.

Sehr bedeutend sind dagegen die Veränderungen der Festigkeitseigenschaften durch die Vergütung. Besonders die Schubspannung an der Streckgrenze wird von etwa 2 auf 9,5 kg/mm², also fast auf den fünffachen Wert erhöht. Die Trennspannung beim Bruch steigt von 20 bis 25 kg/mm² auf 40 bis 50 kg/mm². Die Dehnung schließlich wird wenig geändert, so daß also die Vergütung tatsächlich ihrem Namen entsprechend eine wesentliche Steigerung der Belastbarkeit in der Technik zur Folge hat, ohne daß dadurch der in der Dehnung liegende Sicherheitsfaktor in Anspruch genommen wird.

Schließlich wurde noch der Einfluß der Veredelung auf das Rekristallisationsvermögen untersucht. Einige zerrissene und dabei um 7 bis 20% gedehnte Kristalle wurden stufenweise auf wachsende Temperatur gebracht. Die veredelten Kristalle rekristallisierten erheblich später und zerfielen, wie Fig. 20 zeigt, in wesentlich größere Kristalle als die unveredelten. Im Vergleich zu reinem Aluminium* zeigt sich, daß die veredelten Kristalle

* R. Karnop und G. Sachs, ZS. f. Phys. **42**, 283—301, 1927.

mit 450 bis 470° bei etwas niedrigeren Temperaturen rekristallisieren als Kristalle von Aluminium, die unveredelten aber mit 330 bis 340° ein stärkeres Rekristallisationsvermögen aufweisen als feinkristallines Aluminium.

Die veredelten Kristalle verhalten sich also in bezug auf ihre Rekristallisation wie einwandfreie Kristalle. Bei den geglühten Kristallen müssen dagegen Störungen des einfachen Gleitvorganges vorliegen, wie

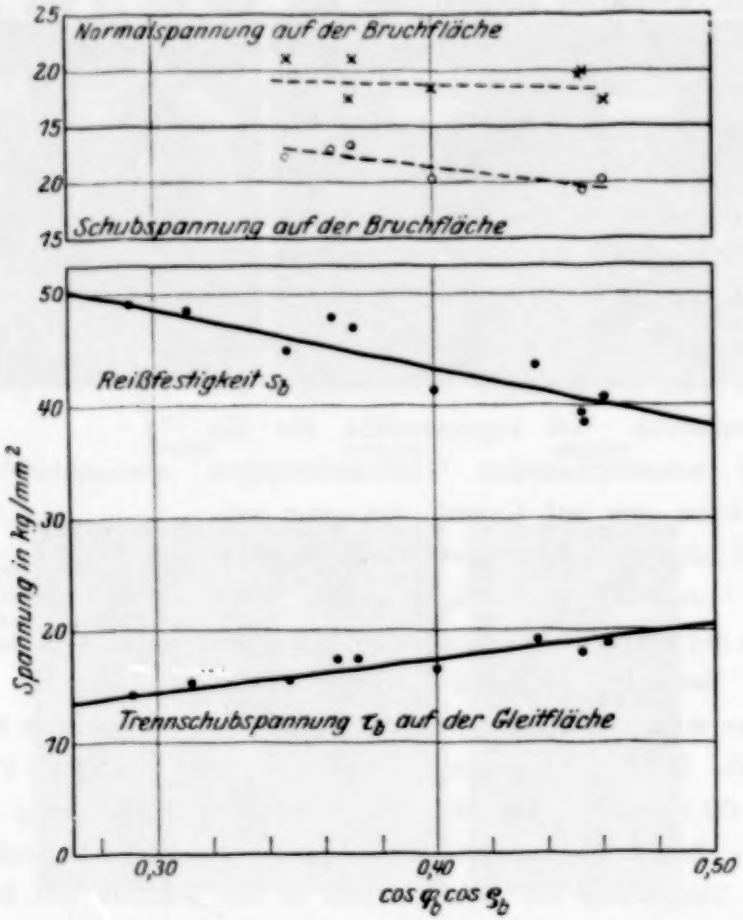


Fig. 17. Trennspannungen von Kristallen einer veredelten Aluminiumlegierung.

sie z. B. auch beim Ziehen von Kristallen durch eine Düse eintreten*. Es liegt nahe, den Grund für diese Störungen in den Ausscheidungen zu suchen, welche bei der Verformung zu örtlichen Unregelmäßigkeiten im Kristallgitter und damit zu einem erhöhten Rekristallisationsbestreben führen.

Nach allgemeiner technologischer Erfahrung haben nun solche Störungen sowohl eine Erhöhung der Widerstandswerte (Streckgrenze,

* R. Karnop und G. Sachs, a. a. O.

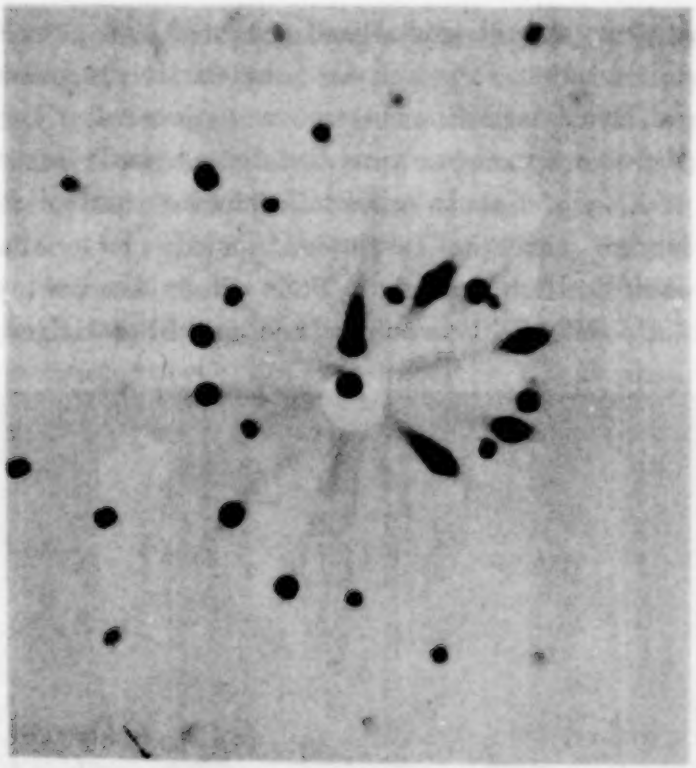


Fig. 18. Veredelt (abgeschreckt von 525° in H_2O; angelassen 100°, $^1/_2$ Stunde).

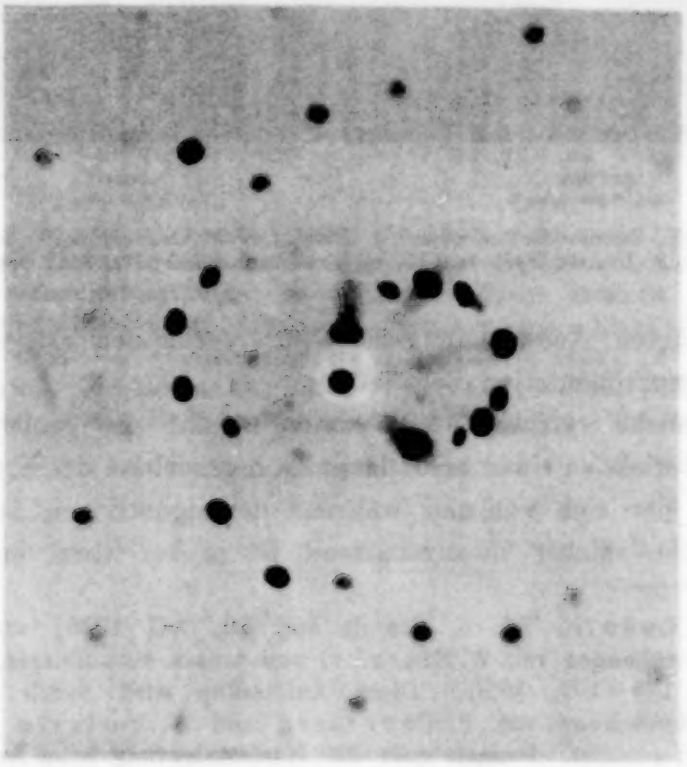
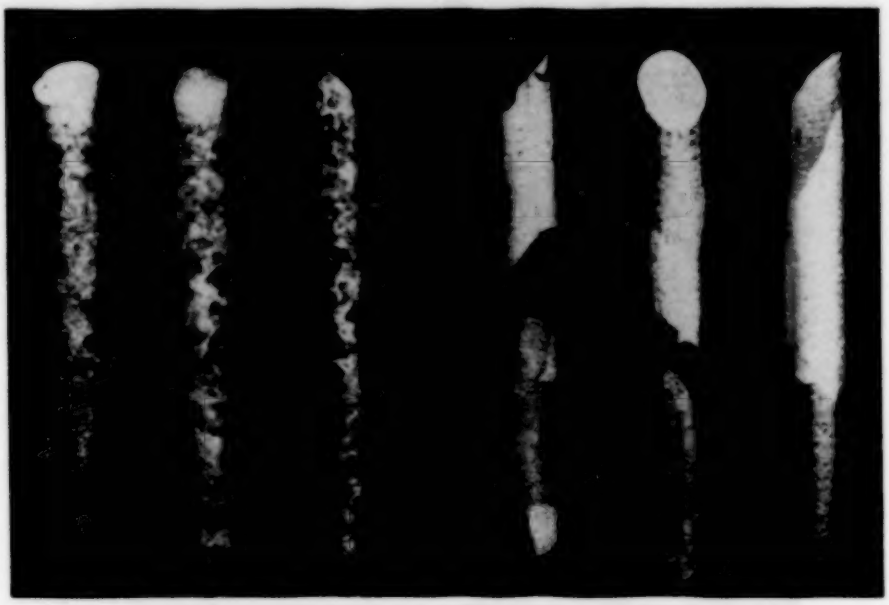


Fig. 19. Geglüht (400°, $^1/_2$ Stunde; 300°, $^1/_2$ Stunde).

Fig. 18 und 19. Laueaufnahmen eines Kristalls einer Aluminiumlegierung in veredeltem und geglühtem Zustande.

Festigkeit) als auch des Rekristallisationsbestrebens zur Folge. Bei den veredelten Kristallen ist jedoch der hohe Verformungswiderstand mit einem geringen Rekristallisationsbestreben verbunden. Dies legt den Schluß nahe, daß die Störungen durch erfolgte Ausscheidung nur gering sein können, auch wenn diese in besonders feiner Form vor sich gegangen sind. Eine solche „kritische Dispersion" wird aber vielfach für die Veredelung verantwortlich gemacht. Falls dieser Ausdruck jedoch mehr aussagen soll, als daß die Veredelung mit der Übersättigung und dem



geglüht (bei 340° rekr.) veredelt (bei 470° rekr.)

Fig. 20. Rekristallisation einzelner Kristalle einer Aluminiumlegierung. (Dehnung ~ 10 %.) 2,5mal vergrößert. Geätzt abwechselnd mit 50 % HCl und 50 % HNO_3.

dadurch bedingten Ausscheidungsbestreben verbunden ist, entbehrt er bisher einer experimentellen Begründung.

Die Versuche sprechen vielmehr dafür, daß die große Härte des veredelten Materials an einen besonderen Zwangszustand des Kristallgitters gebunden ist, der sich vor und während der eigentlichen Ausscheidung einstellt*. Ein solcher Zwangszustand ist ja bei Stahl im Martensit

* Vgl. P. Ludwik, ZS. d. Ver. D. Ing. **70**, 380, 1926; sowie die eingehenden Untersuchungen von W. Fraenkel und seinen Mitarbeitern, z. B. ZS. f. Metallkde. **18**, 189—192, 1926. Diese Auffassung wird durch eine soeben erschienene Untersuchung von P. Chevenard und A. Portevin (C. R. **186**, 144—146, 1928) gestützt. Danach geht die Härtesteigerung beim Anlassen nicht der Ausscheidung von $CuAl_2$ parallel, die mit Volumenvergrößerung verbunden ist, sondern einer Volumenverminderung, deren Ursache nicht festgestellt ist.

erkannt worden*. Die Härtung durch Abschrecken und Anlassen wäre danach — ebenso wie die Härtung durch Legierung — als eine besondere physikalische Erscheinung anzusprechen. Ihre wirkliche Aufklärung werden beide erst finden, wenn nähere Vorstellungen über die Bindungskräfte in Metallgittern entwickelt worden sind.

Kristalle und Kristallhaufwerk. Zum Vergleich mit den Kristallen wurden einige bei 525° $^1/_2$ Stunde ausgeglühte und danach ebenso wie die Kristalle behandelte feinkristalline Stäbe untersucht.

Die Verformungskurve des unveredelten Haufwerkstabes verläuft nach Fig. 11 mitten zwischen denen der Kristalle. Im Gegensatz zu reinem Aluminium** — und noch viel mehr zum hexagonal kristallisierenden Zink*** — ist danach der Unterschied im Verformungswiderstand der Kristalle und des Kristallhaufwerkes gering.

Beim veredelten Material liegen sogar, wie Fig. 8 zeigt, die Kurven der Haufwerkstäbe unter denen der Kristalle, besonders im Gebiet der Streckgrenze. Diese Erscheinung kann nur dadurch erklärt werden, daß der Veredelungseffekt aus irgend einem Grunde bei den Kristallen größer ausfällt als beim Kristallhaufwerk. Die hohen Festigkeitswerte, die hier für Kristalle mitgeteilt sind, überschreiten auch die sonst bekannten Werte für vergütete (und nicht nachträglich kaltverformte) Aluminiumlegierungen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die großzügige Unterstützung unserer Untersuchungen zu besonderem Dank verpflichtet.

* Die Modifikationsänderung beim Stahl hat an sich nichts damit zu tun, daß der Martensit einen unbeständigen Zustand des α-Eisens darstellt. Eine geringe Lösungsfähigkeit für Kohlenstoff besitzt wahrscheinlich auch α-Eisen (vgl. G. Masing und L. Koch, Wiss. Ver. Siemens-Konzern **6**, 202—210, 1927).

** R. Karnop und G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 116—139, 1927.

*** M. Polanyi und E. Schmid, ZS. f. Phys. **32**, 684—712, 1925.

(Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität. Nr. 8.)

Untersuchungen an Wismut nach der magnetischen Molekularstrahlmethode.

Von **Alfred Leu** in Hamburg.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Mai 1928.)

Die Untersuchung von Wismutmolekularstrahlen nach der Gerlach-Sternschen Methode ergab zwei symmetrische abgelenkte Strahlen, die dem Wismutatom zugeschrieben wurden. Die Größe der Ablenkung steht in Übereinstimmung mit der Theorie. Ferner ergab sich ein mit wachsender Temperatur schwächer werdender unabgelenkter Strahl, der dem Bi_2-Molekül zugeschrieben wurde. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Intensität dieses Strahles erlaubte eine rohe Berechnung der Dissoziationswärme, die sich in annähernder Übereinstimmung mit der aus dem Nernstschen Theorem berechneten ergab.

I. Teil. (Mit Ronald G. J. Fraser*.)

Die Ablenkung der Molekularstrahlen von Wismut im inhomogenen Magnetfeld wurde schon von W. Gerlach** untersucht. Er fand außer einem unabgelenkten Strahl einen sehr stark angezogenen Strahl.

Im Hinblick auf dieses merkwürdige Resultat lag es nahe, mit der schon für Kalium, Natrium, Thallium usw. hier benutzten Apparatur auch Wismut zu untersuchen Da die Arbeit aus äußeren Gründen abgebrochen werden mußte, werden hier die bisher erreichten Resultate publiziert, obwohl (siehe S. 503) weitere Untersuchungen noch wünschenswert wären.

1. Apparatur. Vorversuche zeigten, daß für die höheren für die Verdampfung von Wismut erforderlichen Temperaturen Ofenmaterial und Heizung der früheren Versuchsanordnung (siehe U. z. M. Nr. 4; ZS. f. Phys. **41**, 551 ff., 1927) nicht ausreichten. Als Ofenmaterial wurde, statt wie bisher Kupfer, Wolframstahl (Schnelldrehstahl Super Rapid Extra) verwendet. Ferner wurde die Heizung durch Elektronenbombardement bewirkt. Fig. 1 zeigt die neue Anordnung, die mit der alten (Fig. 1, U. z. M. Nr. 4) bis auf die Ofenanordnung identisch ist. Der Ofen (3) sitzt mittels der Schraube (25) und des Bolzens (26) auf der V 2A-Stange (2), die an das Kupferrohr (13) angenietet ist. (Siehe auch Fig. 2).

* Exhibition of 1851 Senior Student.

** Ann. d. Phys. **76**, 163, 1925.

Fig. 2 gibt eine genauere Skizze des Ofens. Der Bolzen (26) verhindert eine Drehung des Ofens beim Einschalten des Magnetfeldes. Die

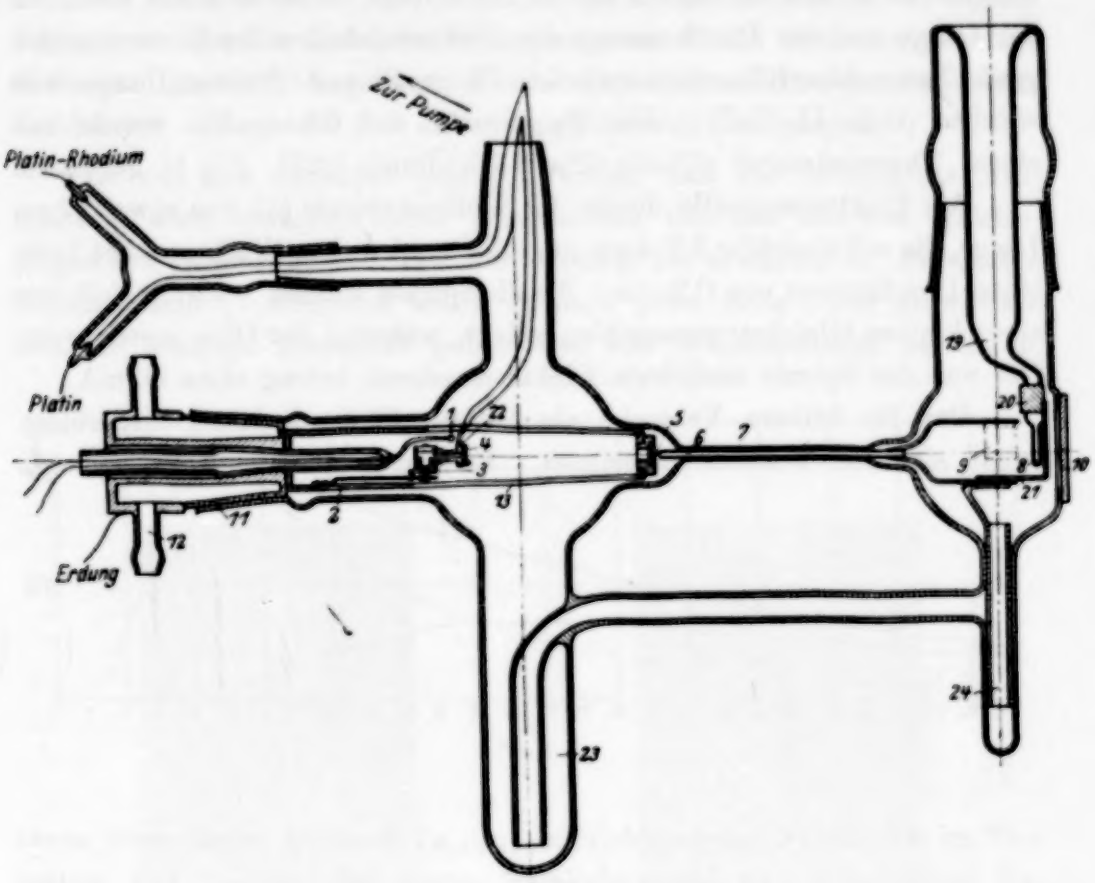


Fig. 1.

Substanz befindet sich im Substanzgefäß (15), und der Wismutdampf strömt dann durch das Ofenansatzstück (14) zum Ofenspalt (4). Der Ofenraum wird durch den Deckel (16) abgeschlossen. Als Material für den Ofen dient der schon erwähnte Wolframstahl, der nach einmaligem Ausglühen glashart wird, aber trotzdem zähe bleibt. Zum Beispiel kann man die kleinen Schrauben, die zum Befestigen der Ofenspaltbacken dienen, nach dem Versuch abschrauben, ohne daß sie abbrechen. Das Material ist also für diese Zwecke außerordent-

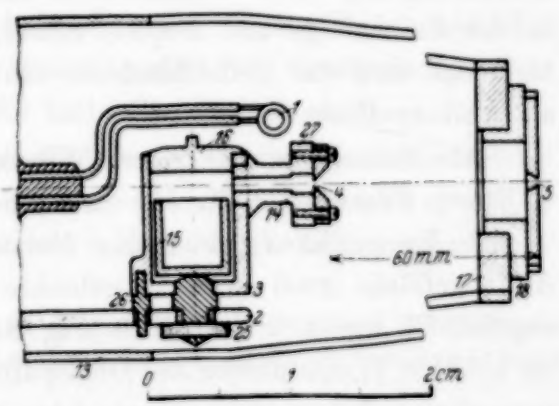


Fig. 2.

lich geeignet. Das Ofenansatzstück (14) ist in den Ofenraum eingeschraubt und kann leicht ausgewechselt werden. Da die Heizung durch Elektronenbombardement des Ofenspaltträgers (27) erfolgt, konnten durch Variieren der Länge und des Durchmessers des Ofenansatzrohres leicht verschieden große Temperaturdifferenzen zwischen Ofenspalt und Ofenraum hergestellt werden (siehe II. Teil). Die Temperatur des Ofenspaltes wurde mit einem Thermoelement (Platin : Platin-Rhodium) [(22), Fig. 1] gemessen.

Als Elektronenquelle diente die Wolframspirale (1) von etwa 0,7 cm Länge, die mit ungefähr 3,2 Amp. geglüht wurde. Der Wolframdraht hatte einen Durchmesser von 0,2 mm. An die Spirale wurden — 2000 Volt von einer kleinen Gleichstrommaschine gelegt, während der Ofen geerdet war. Der von der Spirale emittierte Elektronenstrom betrug etwa 30 mA.

Das für frühere Versuche als Auffangefläche benutzte Silberblech zeigte sich für Wismut ungeeignet. Es wurde daher ein Versuch ge-

a
$T_{abs.} = 1183.$

b
$T_{abs.} = 1428.$

Fig. 3.

macht mit einem Blech aus verschiedenen Metallstreifen (Gold, Kupfer, Nickel, Silber). Der Wismutstrich erschien zunächst auf Nickel, dann in der Reihenfolge auf Kupfer, Silber, Gold. Während des Versuches hielt sich auch das Nickelblech am saubersten. Es wurde deswegen stets als Auffangefläche benutzt.

Als Material wurde reiner Wismutdraht von der Firma Hartmann & Braun, Frankfurt a. M., für die vorliegenden Versuche benutzt.

2. Versuchsergebnisse. Versuche mit Wismut ergaben auf der Auffangefläche zwei breite abgelenkte Striche und einen schmalen unabgelenkten Strich in der Mitte (Fig. 3a). Der Mittelstrich verschwindet bei höheren Temperaturen des Ofenspaltes (Fig. 3b). Es liegt daher nahe, anzunehmen, daß er von unabgelenkten Molekülen herrührt (siehe II. Teil).

Von der von Gerlach gefundenen Unsymmetrie war keine Spur zu bemerken. Das abweichende Resultat von Gerlach ist vielleicht so zu erklären, daß sein Strahl viel näher an der Polschuhschneide vorbeiging. Dadurch wurden die Moleküle im angezogenen Strahl zusammengedrängt und seine Intensität vergrößert, die des abgestoßenen Strahles umgekehrt verkleinert. Dieser ist ihm daher möglicherweise entgangen.

Es soll nun zunächst gezeigt werden, daß die beobachtete Aufspaltung auch bezüglich ihrer Dimensionen mit den aus den spektroskopischen Beobachtungen und der Theorie zu erwartenden Resultaten übereinstimmt*. Hiernach sollte es nach jeder Seite zwei abgelenkte Strahlen gleicher Intensität geben, die von Wismutatomen herrühren,

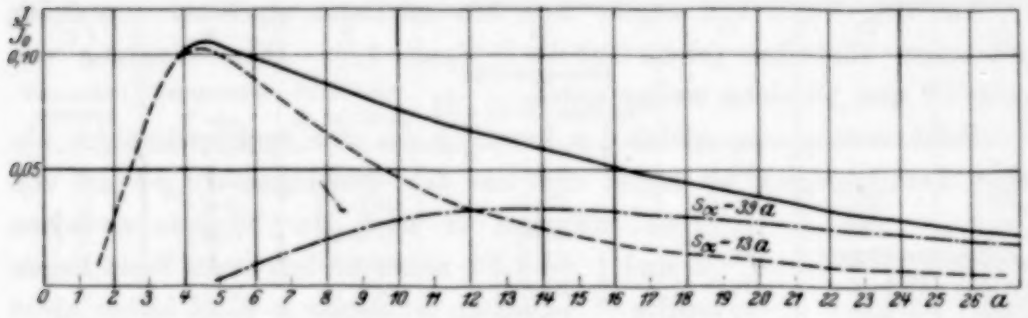


Fig. 4.

deren magnetische Momente (μ_1, μ_2) in Richtung der Feldstärke im Verhältnis 1 : 3 stehen. Bei einem Molekularstrahl von einheitlicher Geschwindigkeit müßte man also zwei Striche auf jeder Seite statt des einen beobachteten sehen. Berechnet man jedoch nach den obigen Annahmen unter Berücksichtigung der Maxwellschen Verteilung die genaue Intensitätskurve (siehe O. Stern, U. z. M. Nr. 5)**, so sieht man, daß tatsächlich nur ein Maximum da ist, also auch nur ein Strich auf jeder Seite zu erwarten ist (siehe Fig. 4, die beispielsweise für den Fall $s_\alpha = 13a$ wiedergegeben ist, wo s_α die der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit α entsprechende Ablenkung, und a die halbe Strichbreite sind).

Nimmt man wie früher an, daß die Grenzen der beobachteten Striche Stellen gleicher Intensität J sind, so kann man daraus die beiden s_α ($s_{\alpha(u_1)}$, $s_{\alpha(u_2)}$), die ja im Verhältnis 1 : 3 stehen sollen, für die beiden zusammen-

* F. Hund, Linienspektren, S. 196, Berlin 1927; V. Thorsen, ZS. f. Phys. **40**, 642, 1926; G. R. Toshniwal, Phil. Mag. **4**, 774, 1927; S. Goudsmit und E. Back, ZS. f. Phys. **43**, 321, 1927.

** ZS. f. Phys. **41**, 563, 1927.

setzenden Kurven berechnen. Setzt man $J_1 = J_2$, so ergibt sich, falls $s \gg a$ ist:

$$\frac{s_a^2}{s_1^3}\left(e^{-\frac{s_a}{s_1}} + 9e^{-\frac{3s_a}{s_1}}\right) = \frac{s_a^2}{s_2^3}\left(e^{-\frac{s_a}{s_2}} + 9e^{-\frac{3s_a}{s_2}}\right), \tag{1}$$

worin s_a die Bedeutung $s_{a(\mu_1)}$ hat (vgl. auch Fig. 5).

Aus dem aus der Formel (1) errechneten $s_{a(\mu_1)}$-Wert findet man aus Formel (2) den zugehörigen μ_1-Wert in Bohrschen Einheiten.

$$s_{a(\mu_1)} = \frac{\mu_1}{4RT} \cdot \frac{\mathfrak{H}}{|\mathfrak{H}|} \cdot \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial z} \cdot l_1^2 \left(1 + \frac{2l_2}{l_1}\right).^* \tag{2}$$

Hierin ist l_1 = Länge des Weges im inhomogenen Felde = 5,9 cm, l_2 = Abstand der Auffangefläche vom Feldende = 5,0 cm.

Aus den Versuchen ergibt sich ein mittlerer μ_1-Wert von $0{,}72_3$ Bohrschen Einheiten (siehe Tabelle 1, Spalte 11). Die Bedeutung von Spalte 12 und 13 siehe weiter unten.

Setzt man μ_1, μ_2 gleich $\frac{1}{2}g$ bzw. $\frac{3}{2}g$ (in der spektroskopisch üblichen Terminologie), so ergibt sich aus den Messungen ein g-Wert von 1,45, während er nach der Theorie zwischen 2 und $\frac{4}{3} = 1{,}33$ näher an letzterem Wert liegen sollte **. Optisch ist dieser g-Wert bisher nicht bestimmt ***.

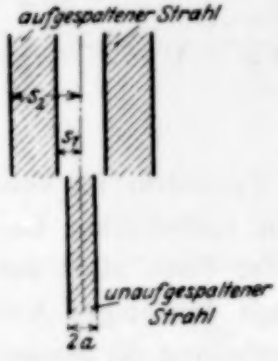


Fig. 5.

Die Beobachtungen stehen also im Einklang mit der Theorie, es muß aber mit allem Nachdruck betont werden, daß die vorliegenden experimentellen Ergebnisse auch durch sehr viele andere Annahmen dargestellt werden könnten. Zum Beispiel könnte man entsprechend wie bei Kalium und Natrium die beobachteten Striche als einfach deuten, und unter dieser Annahme berechnet man s_a nach der Formel

$$s_a = 3 \cdot \frac{s_1 \cdot s_2}{s_2 - s_1} \cdot \ln \frac{s_2}{s_1}. \tag{3}$$

Danach würde sich dann ein magnetisches Moment von $0{,}85_4$ Bohrschen Einheiten ergeben (siehe Tabelle 1, Spalte 13).

---

* In der Arbeit U. z. M. Nr. 4, S. 559 sind versehentlich in der Formel l_2 und l_1 verwechselt.

** Nach freundlicher Auskunft von Herrn W. Pauli.

*** Allgemein sind die g-Werte des Normalzustandes optisch wegen Selbstumkehr oft schwer bestimmbar. Dagegen ist die Molekularstrahlmethode gerade nur auf den Normalzustand bequem anwendbar.

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6	7
Versuchsnummer	Erscheinungszeit	Ablesungszeit in Stunden	a in μ	s_1 in μ	s_2 in μ	$s_\alpha(\mu_1)$ in μ
1	75'	4,5	35	75	280	350
2	60	3,5	30	69	280	329
3	60	4,5	50	56	392	315
4	55	4,5	35	70	275	330
5	70	4,5	35	54	340	294
6	75	4,5	35	55	370	305
7	60	4,5	30	69	280	329
8	70	4,5	35	69	240	312
9	70	4,5	30	58	280	291
10	50	4,0	30	38	225	202

1	8	9	10	11	12	13
Versuchsnummer	Temperatur T abs.	Feldstärke $\mathfrak{H}$ in Gauß	Inhomogenität $\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x} \cdot 10^{-4}$ Gauß/cm*	μ_1	s_α in μ	μ
1	1350	17 000	4,10	$0{,}73_5$	406	$0{,}85_2$
2	1360	12 400	3,82	$0{,}74_6$	385	$0{,}87_4$
3	1360	12 400	3,82	$0{,}71_4$	382	$0{,}86_5$
4	1350	12 400	3,82	$0{,}74_2$	384	$0{,}86_4$
5	1428	12 400	3,82	$0{,}70_0$	354	$0{,}84_2$
6	1423	12 400	3,82	$0{,}72_4$	368	$0{,}87_4$
7	1350	12 400	3,82	$0{,}74_0$	385	$0{,}86_6$
8	1328	12 600	3,70	$0{,}71_2$	362	$0{,}82_6$
9	1383	12 600	3,70	$0{,}69_3$	345	$0{,}82_1$
10	1328	7 700	2,60	$0{,}65_6$	250	$0{,}81_3$

Rein experimentell würde man eindeutige Resultate nur dann bekommen, wenn man entweder Intensitäten quantitativ messen oder einen Monochromator anwenden würde.

Um festzustellen, ob die Hyperfeinstruktur des Wismutbogenspektrums bzw. ihr Paschen-Back-Effekt** bei den vorliegenden Versuchen eine Rolle spielt, wurden Messungen bei drei verschiedenen Feldstärken (7700, 12500, 17000 Gauß) durchgeführt. Aus der Tabelle 1, Spalte 9 und 11 ist zu ersehen, daß ein solcher Einfluß nicht beobachtet wurde, da die gefundenen μ-Werte innerhalb der Versuchsgenauigkeit konstant sind. Allerdings ist der bei der kleinsten Feldstärke gemessene μ-Wert etwas kleiner, was auch zu erwarten ist, falls die Hyperfeinstruktur hier schon eine Rolle spielt. Es ist aber nicht sicher, ob diese Abweichung

* An der Stelle des Strahles siehe U. z. M. Nr. 4, S. 556 ff.

** S. Goudsmit und E. Back, ZS. f. Phys. **43**, 321, 1927; E. Back und S. Goudsmit, ebenda **47**, 174, 1928.

reell ist, weil die Messungen bei diesem schwachen Felde nicht mehr so genau sind. Aus diesem Grunde wurde Versuch 10 bei der Mittelbildung der μ-Werte nicht berücksichtigt.

II. Teil.

Falls die Hypothese, daß der unabgelenkte Mittelstrich von Wismutmolekülen herrührt, zutrifft, muß ein Vergleich der Intensität dieses Striches mit der Intensität eines ohne Magnetfeld erzeugten Striches den Prozentsatz der bei der betreffenden Temperatur vorhandenen Wismutmoleküle bzw. den Dissoziationsgrad des Wismutdampfes ergeben. Durch Variation der Temperatur sollte es dann möglich sein, aus der Temperaturabhängigkeit des Dissoziationsgrades die Dissoziationswärme zu bestimmen. Die Untersuchung der Unabhängigkeit der so erhaltenen Dissoziationswärme von der Temperatur sowie die Berechnung ihres Absolutwertes aus dem Dissoziationsgrad mit Hilfe des Nernstschen Wärmetheorems ermöglicht dann eine Prüfung der zugrunde gelegten Hypothese.

Leider ist die Messung der Intensität der Molekularstrahlen im Falle des Wismuts zurzeit nur sehr roh durch Bestimmung der Erscheinungszeit der Striche möglich. Trotzdem soll über einige entsprechend dem oben dargelegten Programm durchgeführte Versuche hier kurz berichtet werden, da sie, obwohl noch sehr ungenau, immerhin die prinzipielle Möglichkeit der Bestimmung chemischer Gleichgewichte mit Hilfe der Molekularstrahlmethode zeigen.

Die Versuche wurden so ausgeführt, daß bei verschiedenen mit Hilfe eines Thermoelements gemessenen Temperaturen des Ofenspaltes die Erscheinungszeiten, einerseits des Mittelstriches mit Magnetfeld, andererseits des Striches ohne Magnetfeld, bei sonst gleichen Bedingungen, gemessen wurden. Es wurden bei einem Versuch bei konstanter Temperatur immer möglichst mehrere Striche, abwechselnd mit und ohne Magnetfeld, erzeugt. Die Resultate sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Falls die Erscheinungszeiten umgekehrt proportional der Intensität des Strahles sind, ist ihr Verhältnis gleich dem Bruchteil $1 - \alpha$ der undissoziierten Moleküle (siehe Spalte 4). Nehmen wir weiter an, daß es sich um Bi_2-Moleküle handelt, so sollte nach dem Massenwirkungsgesetz $\frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot P = K_p$ gleich der Gleichgewichtskonstanten sein. P bedeutet den Totaldruck, der aus der gesamten verdampften Menge, die durch Wägung bestimmt wurde, und der Größe des Ofenspaltes (f) nach der Formel von Knudsen:

Tabelle 2.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Temperatur T abs.	Erscheinungszeit des Striches ohne Feld	Erscheinungszeit des Mittelstriches mit Feld	$1-\alpha$	α	P mm	K_p	$\frac{1}{T}\cdot 10^3$	$\log K_p$
1093	13′	25′	0,52	0,48	0,57	0,683	0,915	− 0,1656
1093	11	18	0,61	0,39	0,57	0,409	0,915	− 0,3883
1098	15	30	0,50	0,50	0,55	0,733	0,912	− 0,1349
1098	11	18	0,61	0,39	0,55	0,390	0,912	− 0,4034
1148	4	12	0,33	0,67	0,96	3,137	0,873	0,4965
1153	11	45	0,245	0,755	0,53	2,815	0,867	0,4495
1173	9	60	0,15	0,85	0,50	5,204	0,851	0,7163
1263	6	110	0,055	0,945	0,68	23,038	0,792	1,3625
1263	7	120	0,058	0,942	0,59	18,532	0,792	1,2679

$q = \frac{5{,}83\cdot 10^{-2}}{\sqrt{MT}}\cdot f\cdot P$ Mol/sec (siehe U. z. M. Nr. 1, ZS. f. Phys. **39**, S. 755), berechnet wurde (siehe Spalte 6). Von einer Korrektion wegen der endlichen Dicke der Spaltbacken wurde abgesehen. Die so ermittelten Werte von K_p sind in der Spalte 7 angegeben. In Fig. 6 ist in der üblichen Weise $\log K_p$ als Funktion von $1/T$ aufgetragen. Wie man

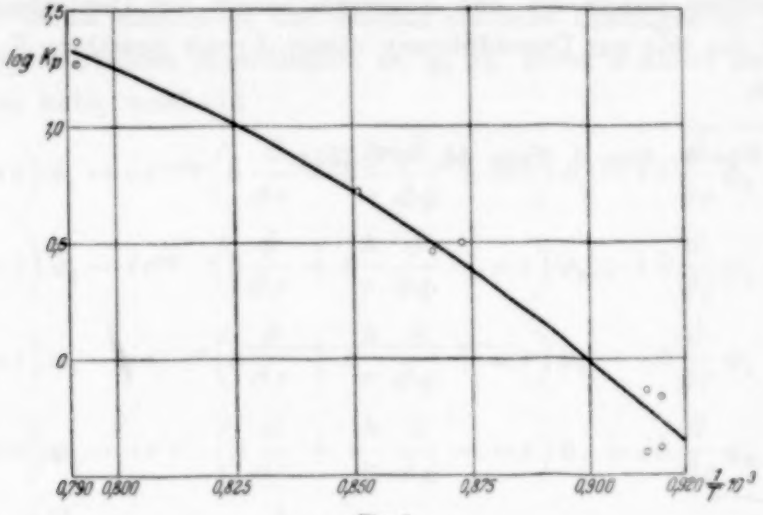


Fig. 6.

sieht, ist die Kurve nicht geradlinig, sondern nach der Abszissenachse zu konkav gekrümmt. Es war nicht möglich, zu entscheiden, ob diese Krümmung reell ist, d. h. ob z. B. höheratomige Wismutmoleküle eine Rolle spielen, oder ob sie von der Unvollkommenheit der Intensitätsmeßmethode herrührt. Bei Vernachlässigung der Krümmung ergibt sich eine ungefähre Dissoziationswärme von 60000 (+ 15000) cal.

Die Berechnung nach dem Nernstschen Wärmetheorem erfolgte nach der Formel*:

$$\frac{n_{Bi}^2}{n_{Bi_2} V} = \frac{e^{-\frac{U_0}{RT}}}{\sqrt{RT}} \cdot \frac{\nu \sqrt{M}}{4 \sqrt{\pi} d^2} \cdot \vartheta^2. \tag{4}$$

Nach kurzer Entwicklung erhält man

$$\frac{U_0}{4{,}57\, T} = \log \frac{\sqrt{RT}}{K_p N} \cdot \frac{\nu \sqrt{M}}{4 \sqrt{\pi} d^2} \cdot \vartheta^2. \tag{5}$$

Die Werte von d und ν schätzen wir durch Vergleich mit dem Jodmolekül zu

$d = 5 \cdot 10^{-8}$, $\nu = 1{,}0 \cdot 10^{13}$ (Jod, $d = 4{,}52 \cdot 10^{-8}$, $\nu = 1{,}57 \cdot 10^{13}$)*.

Ein etwaiger Fehler in diesen Werten spielt für die Berechnung der Wärmetönung nur eine geringe Rolle. Das statistische Gewicht des Wismutatoms $a \cdot h \cdot \vartheta$ setzen wir gleich 4, das des Moleküls gleich 1.

Hieraus ergibt sich eine Dissoziationswärme von 56 000 cal.

Herrn Prof. Stern möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine wertvollen Ratschläge meinen Dank aussprechen.

Außerdem danke ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für das mir zur Durchführung dieser Arbeit gewährte Forschungsstipendium.

* O. Stern, Ann. d. Phys. **44**, 497, 1914.

Das freie Elektron im homogenen Magnetfeld nach der Diracschen Theorie.

Von **I. I. Rabi***, zur Zeit in Hamburg.

(Eingegangen am 16. Mai 1928.)

Die Diracschen Gleichungen werden gelöst und die Eigenwerte und Eigenfunktionen diskutiert.

Die Diracsche Quantentheorie des Elektrons ergibt die richtige Duplizität und Spinkorrektion. Es wäre deshalb interessant, den einfachen Fall eines freien Elektrons in einem homogenen Magnetfeld zu untersuchen.

Die Diracschen** vier Gleichungen für die vier Funktionen $\psi_1 \cdots \psi_4$ lauten in unserem Falle

$$\left[p_0 + \varrho_1\left(\sigma, \boldsymbol{p} + \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right) + \varrho_3 m c\right]\psi = 0 \tag{1}$$

mit

$$p_0 = \frac{W}{c}, \quad \boldsymbol{A} = {}^1/_2[\boldsymbol{H}\boldsymbol{r}], \quad p_i = \frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x_i}; \quad i = 1, 2, 3.$$

ϱ_i und σ_i sind die Diracsche Matrixoperatoren.

Wir haben eindeutige und überall endliche Lösungen zu finden.

In zylindrischen Koordinaten (r, φ, z), deren z-Achse die Richtung des Feldes habe, wird (1)

$$\left.\begin{aligned}
&\left(\frac{W}{c} + mc\right)\psi_1 - ie^{-i\varphi}\left(h\frac{\partial}{\partial r} - i\frac{h}{r}\frac{\partial}{\partial \varphi} + wr\right)\psi_4 - ih\frac{\partial}{\partial z}\psi_3 = 0,\\
&\left(\frac{W}{c} + mc\right)\psi_2 - ie^{i\varphi}\left(h\frac{\partial}{\partial r} + i\frac{h}{r}\frac{\partial}{\partial \varphi} - wr\right)\psi_3 + ih\frac{\partial}{\partial z}\psi_4 = 0,\\
&\left(\frac{W}{c} - mc\right)\psi_3 - ie^{-i\varphi}\left(h\frac{\partial}{\partial r} + i\frac{h}{r}\frac{\partial}{\partial \varphi} + wr\right)\psi_2 - ih\frac{\partial}{\partial z}\psi_1 = 0,\\
&\left(\frac{W}{c} - mc\right)\psi_4 - ie^{i\varphi}\left(h\frac{\partial}{\partial r} + i\frac{h}{r}\frac{\partial}{\partial \varphi} - wr\right)\psi_1 + ih\frac{\partial}{\partial z}\psi_2 = 0,
\end{aligned}\right\} \tag{2}$$

wo $w = \dfrac{eH}{2c}$ und h statt $\dfrac{h}{2\pi}$ gesetzt ist.

Eine partikulare Lösung sei

$$\psi_s = F_s(r)\, e^{in_s\varphi + i\frac{p}{h}z} \qquad s = 1, 2, 3, 4, \tag{3}$$

---

* Barnard Fellow, Columbia University.

** P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **117**, 610, 1928.

p ist der konstante Impuls parallel zum Felde und die n_s sind ganze Zahlen (wegen der Eindeutigkeit).

Setzen wir (3) in (2) ein, so ergibt der Vergleich der Exponenten von e

$$p \text{ willkürlich}, \quad n_1 = n_3, \quad n_2 = n_4, \quad n_2 = n_1 + 1. \tag{4}$$

Also ist nur eine der Größen n_s frei wählbar; als solche nehmen wir n_2.

Wenn wir setzen

$$F_s = e^{-\frac{w}{2h} r^2} R_s(r), \tag{5}$$

so wird aus (2)

$$\left.\begin{aligned}
r\frac{d}{dr}R_1 &= (n_2-1)R_1 + \frac{2w}{h}r^2R_1 + i\frac{p}{h}rR_2 - \frac{i}{h}\left(\frac{W}{c} - mc\right)rR_4 = 0,\\
r\frac{d}{dr}R_2 &= -\frac{ip}{R}rR_1 - n_2R_2 - \frac{i}{h}\left(\frac{W}{c} - mc\right)rR_3 = 0,\\
r\frac{d}{dr}R_3 &= -\frac{i}{h}\left(\frac{W}{c} + mc\right)rR_2 + (n_2-1)R_3 + 2\frac{w}{h}r^2R_3 + \frac{i}{h}p_rR_4 = 0,\\
r\frac{d}{dr}R_4 &= -\frac{i}{h}\left(\frac{W}{c} + mc\right)rR_1 - \frac{i}{h}prR_3 - n_2R_4 = 0,
\end{aligned}\right\} \tag{6}$$

In diese Gleichungen gehen wir mit dem Ansatz

$$R_s = r^\alpha \sum_0^\infty c_\nu^{(s)} r^\nu \tag{7}$$

ein. Der Vergleich der Potenzen von r^α gibt eine Gleichung vierten Grades mit den beiden Doppelwurzeln

$$\alpha = \begin{cases} n_2 - 1 \\ -n_2 \end{cases} \tag{8}$$

und der Vergleich derjenigen von $r^{\alpha+\nu}$

$$\left.\begin{aligned}
&[\alpha+\nu-(n_2-1)]C_\nu^{(1)} - \frac{2w}{h}C_{\nu-2}^{(1)} - \frac{ip}{h}C_{\nu-1}^{(2)} + \frac{i}{h}\left(\frac{W}{c} - mc\right)C_{\nu-1}^{(4)} = 0,\\
&\frac{ip}{h}C_{\nu-1}^{(1)} + (\alpha+\nu+n_2)C_\nu^{(2)} + \frac{i}{h}\left(\frac{W}{c} - mc\right)C_{\nu-1}^{(3)} = 0,\\
&\frac{i}{h}\left(\frac{W}{c} + mc\right)C_{\nu-1}^{(2)} + [\alpha+\nu-(n_2-1)]C_\nu^{(3)} - \frac{2w}{h}C_{\nu-2}^{(3)} - \frac{i}{h}pC_{\nu-1}^{4} = 0,\\
&\frac{i}{h}\left(\frac{W}{c} + mc\right)C_{\nu-1}^{(1)} + \frac{i}{h}pC_{\nu-1}^{(3)} + (\alpha+\nu+n_2)C_\nu^{(4)} = 0.
\end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Man sieht zunächst, daß für $\alpha = n_2$ in R_1 und R_3 die ungeraden Koeffizienten und in R_2 und R_4 die geraden Koeffizienten verschwinden müssen, umgekehrt für $\alpha = -n_2$.

Für das Verhältnis zweier sukzessiver Koeffizienten findet man

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{C_\nu^{(1)}}{C_{\nu-2}^{(1)}} = \frac{C_\nu^{(3)}}{C_{\nu-2}^{(3)}} = \frac{1}{h^2}\,\frac{2\,w\,h\,[(\alpha+\nu+n_2-1)-2j]}{(\alpha+\nu+n_2-1)\,(\alpha+\nu-n_2+1)}\,,\\
&\frac{C_{\nu+1}^{(2)}}{C_{\nu-1}^{(2)}} = \frac{C_{\nu+1}^{(4)}}{C_{\nu-1}^{(4)}} = \frac{1}{h^2}\,\frac{2\,w\,h\,[(\alpha+\nu+n_2-1)-2j]}{(\alpha+\nu+n_2+1)\,(\alpha+\nu-n_2+1)}\,,\\
&\frac{C_{\nu+1}^{(2)}}{C_\nu^{(1)}} = \frac{p+\frac{1}{k}\left(\frac{W}{c}-mc\right)}{(\alpha+\nu+n_2-1)}\,,\quad \frac{C_{\nu+1}^{(4)}}{C_\nu^{(1)}} = \frac{\frac{p}{k}+\left(\frac{W}{c}+mc\right)}{\alpha+\nu+n_2+1}
\end{aligned}\right\} \quad (10)$$

mit der Abkürzung

$$2\,w\,h\,j = \frac{W^2}{c^2} - m^2c^2 - p^2.$$

R_1 und R_3 stehen demnach in einem konstanten Verhältnis k.

Damit die Lösung im Nullpunkt endlich bleibt, müssen die Reihen (7) mit nicht negativen Potenzen beginnen. Für $n_2 \geqq 0$ haben wir also $\alpha = n_2 - 1$ und für $n_2 \leqq 0$, $\alpha = -n_2$ zu nehmen.

Die Funktionen R_s folgen unmittelbar aus (10). Sie sind durch entartete hypergeometrische Reihen

$$F(\alpha, \beta, x) = 1 + \frac{\alpha}{1\,.\,\beta}\,x + \frac{\alpha\,(\alpha+1)}{1\,.\,2\,.\,\beta\,(\beta+1)}\,x^2 + +$$

darstellbar. Zum Beispiel ist die Reihe für R_1 im Falle $\alpha = n_2 - 1$, $n_2 > 0$

$$R_1 = r^{n_2-1}\,F\left(-j+n_2, n_2, \frac{w}{h}\,r^2\right).$$

Die Reihen brechen dann und nur dann ab, wenn j eine ganze Zahl $\geqq n_2$ ist. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so werden nach (5) die Eigenfunktionen exponentiell im Unendlichen anwachsen*. Also muß j eine ganze nicht negative Zahl größer oder gleich n_2 sein.

Infolge der Mehrfachheit und der ganzzahligen Differenzen der Wurzeln α gibt es auch andere Lösungen von (6), die durch

$$\left(\frac{\partial R_s}{\partial \alpha}\right)_{\alpha=\alpha_1},\quad \left(\frac{\partial^2 R_s}{\partial \alpha^2}\right)_{\alpha=\alpha_2},\quad \left(\frac{\partial^2 R_s}{\partial \alpha^3}\right)_{\alpha=\alpha_2}$$

* W. Gordon, ZS. f. Phys. **48**, 11, 1928.

gegeben sind, wo α_1 die größere der beiden Wurzeln (α_1 und α_2) ist. Diese Lösungen befriedigen aber nicht die Konvergenzbedingungen im Unendlichen.

Die Eigenfunktionen lauten für $n_2 > 0$

$$\psi_1 = k\psi_3 = C_0 e^{-\frac{w}{2h}r^2} r^{n_2-1} F\left(-j+n_2,\, n_2,\, \frac{w}{h}r^2\right) e^{i(n_2-1)\varphi + \frac{i}{h}pz},$$

$$\psi_2 = C_0\left(\frac{-i}{h\,n_2}\right)\left[p + \frac{1}{k}\left(\frac{W}{c} - mc\right)\right] e^{-\frac{w}{2h}r^2} r^{n_2} F\left(-j+n_2,\, n_2+1,\, \frac{w}{h}r^2\right) e^{in_2\varphi + \frac{ip}{h}z},$$

$$\psi_4 = C_0\left(\frac{-i}{h\,n_2}\right)\left(\frac{p}{k} + \frac{W}{c} + mc\right) e^{-\frac{w}{2h}r^2} r^{n_2} F\left(-j+n_2,\, n_2+1,\, \frac{w}{h}r^2\right) e^{in_2\varphi + \frac{ip}{h}z}$$

und für $n_2 \leqq 0$

$$\psi_1 = k\psi_3 = C_0 e^{-\frac{w}{2h}r^2} r^{-n_2}\frac{d}{dr} F\left(-j,\, -n_2+1,\, \frac{w}{h}r^2\right) e^{i(n_2-1)\varphi + \frac{ip}{h}z},$$

$$\psi_2 = C_0\left(\frac{-1}{h}\right)\left[p + \frac{1}{k}\left(\frac{W}{c} - mc\right)\right] e^{-\frac{w}{2h}r^2} r^{-n_2} F\left(-j,\, -n_2+1,\, \frac{w}{h}r^2\right) e^{in_2\varphi + \frac{ip}{h}z}$$

$$\psi_4 = C_0\left(\frac{-1}{h}\right)\left(\frac{p}{k} + \frac{W}{c} + mc\right) e^{-\frac{w}{2h}r^2} r^{-n_2} F\left(-j,\, -n_2+1,\, \frac{w}{h}r^2\right) e^{in_2\varphi + \frac{ip}{h}z}.$$

Solche Eigenfunktionen kann man bekanntlich auch durch Laguerresche Polynome ausdrücken. Für einen vorgegebenen Wert von j gibt es unendlich viele Eigenfunktionen, weil n_2 alle ganzzahligen Werte gleich oder kleiner als n_2 annehmen kann. Diese Tatsache entspricht der beliebigen Wahl der Lage der z-Achse.

Die Eigenwerte

$$\frac{W^2}{c^2} - m^2c^2 - p^2 = 4jwh, \quad j = 0, 1, 2, \ldots$$

nach Potenzen von $1/c$ entwickelt, sind

$$W = mc^2 + \frac{p^2}{2m} + 2j\omega h + \cdots,$$

wo $\omega = \dfrac{eH}{4\pi mc}$ die Lamorfrequenz und h die Plancksche Konstante bedeuten.

Die Schrödingersche Theorie (unmagnetisches Elektron) ergibt dieselben Eigenwerte mit $(j + \frac{1}{2})$ statt j, also darf dort die Energie der Bewegung um die Feldrichtung nicht Null werden. Unsere Ergebnisse kann man als eine Aufspaltung der Eigenwerte des unmagnetischen Elektrons durch die Einstellung des Elektrons parallel und antiparallel zum Felde deuten.

Es ist merkwürdig, daß der Ausdruck für die Komponente des Stromes um die Feldachse,

$$J_1 = \psi_1 \psi_4^* + \psi_4 \psi_1^* + \psi_3 \psi_3^* + \psi_3 \psi_2^*$$
$$J_2 = i(\psi_1 \psi_4^* - \psi_1^* \psi_4) - i(\psi_3 \psi_3^* - \psi_2^* \psi_3),$$

im untersten Zustand, wo die Energie des Elektrons nur aus der kinetischen Energie der Bewegung parallel zum Felde besteht, im ganzen Raum verschwindet. Wenn man sich diesen Zustand so vorstellt, daß die potentielle Energie des Elektroneneigenmoments und die Energie der Bewegung um die Feldachse sich gegenseitig aufheben, ist nicht zu erwarten, daß diese Komponente überall verschwindet. In der Diracschen Theorie ist es eben prinzipiell nicht erlaubt, die Translationsbewegung des Elektrons von seiner Rotationsbewegung zu trennen.

Spektroskopisches über das Nachleuchten von Stickstoff*.

Von **Gerhard Herzberg** in Darmstadt.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Mai 1928.)

Nach einigen ergänzenden Bemerkungen zu einer früheren Arbeit wird gezeigt, daß, während die gewöhnlich beobachteten Funken- und Bogenlinien des Stickstoffs in keinem Zusammenhang mit dem Nachleuchten stehen, in der erzeugenden Entladung desselben unter allen Umständen die roten und ultraroten Bogenlinien in besonders großer Intensität auftreten. In einer Entladung, die zur Erzeugung des Nachleuchtens gerade nicht ausreicht, treten sie dagegen nicht auf. Dadurch wird die Sponersche Deutung des Nachleuchtens durch Rekombination von N-Atomen im Dreierstoß stark gestützt. Auf jeden Fall müssen Stickstoffatome bei dem Nachleuchten eine Rolle spielen. Daran schließen sich einige Betrachtungen über die Entstehung der N-Atome unter diesen Umständen an. — Das Intensitätsmaximum in der grünen, gelben und roten Bandengruppe des Nachleuchtens ist bei der Temperatur der flüssigen Luft sehr stark nach Violett verschoben. Mit zunehmendem Druck und mit zunehmender Zeit zwischen direkter Entladung und Beobachtung verschiebt es sich dagegen nach längeren Wellen. — Die CN-Banden treten unter den benutzten Versuchsbedingungen sehr schwach auf. Sie zeigen eine vollkommen andere Struktur als sonst im Nachleuchten. Nur die Bandenlinien $R(3\frac{1}{2}, 6\frac{1}{2}, 14\frac{1}{2})$ und $P(5\frac{1}{2}, 8\frac{1}{2}, 16\frac{1}{2})$ der Banden mit $n' = 0$ treten intensiv auf, während die übrigen Banden bzw. Bandenlinien äußerst schwach sind. Es wird vermutet, daß es sich hier um eine zur Jod-Resonanz-Fluoreszenz analoge Erscheinung bei den CN-Banden handelt. Die Anregung erfolgt dabei vermutlich mit den ultravioletten Stickstoffbanden, die im Nachleuchten zu erwarten, aber bisher noch nicht gefunden sind. Am Schlusse werden die verschiedenen Tatsachen, die für und gegen die Sponersche Deutung des Nachleuchtens und die durch metastabile Moleküle sprechen, zusammengestellt. Es ergibt sich, daß die Mehrzahl der Tatsachen für die erstere spricht.

a) Einleitung.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit** wurde unter anderem gefunden, daß trotz des Vorhandenseins von Verunreinigungen in Stickstoff kein Nachleuchten auftritt, wenn nicht die Wände eine besondere Beschaffenheit haben***. Dies wurde unter Annahme der Sponerschen Deutung des Nachleuchtens dahin gedeutet, daß die „saubere" Glaswand im allgemeinen die Wiedervereinigung von Stickstoffatomen katalytisch beschleunigt; sie kann dann auch als dritter Partner bei einem Dreierstoß wirken. Infolgedessen tritt kein Nachleuchten auf. Erst wenn diese katalytische Wirkung der Wand „vergiftet" wird, erhält man das Nachleuchten. In der genannten früheren Arbeit war übersehen worden, daß die

* Teil der Darmstädter Dissertation.

** G. Herzberg, ZS. f. Phys. **46**, 878, 1928, in folgendem mit I. zitiert.

*** Beim Luftnachleuchten haben dies kürzlich auch wieder M. Majewska und W. Bernhardt (ZS. f. Phys. **48**, 137, 1928) gefunden.

Möglichkeit einer solchen Deutung schon von Frl. Sponer* in der Arbeit, in der sie ihre bekannte Hypothese über das Zustandekommen des Nachleuchtens aufstellte, und später wieder von Bonhoeffer und Kaminsky** betont wurde. Die letzteren hatten ja gefunden, daß in Röhren mit Elektroden in einem Druckbereich von 2 bis 4 mm bestimmte sehr kleine Mengen von Verunreinigungen eine maximale Intensität des Nachleuchtens erzeugten, während in ganz reinem Stickstoff kein Nachleuchten auftrat. Sie konnten nicht entscheiden, ob hierbei die Verunreinigung des homogenen Gases oder die der Wände ausschlaggebend ist. Die letztere Möglichkeit wurde von ihnen aber ausdrücklich offen gelassen. Meine frühere Untersuchung, die mit der elektrodenlosen Ringentladung ausgeführt war, hatte nur gezeigt, daß auch bei Vorhandensein von Verunreinigungen im homogenen Gas, selbst bei längerem Entladungsdurchgang, kein Nachleuchten auftritt, wenn die Röhre vorher gut ausgegeheizt war. Diese und einige andere Beobachtungen schienen in gewissem Gegensatz zu den Ergebnissen von Bonhoeffer und Kaminsky zu stehen, was auch l. c. betont wurde. Ich lege jedoch, um Mißverständnissen vorzubeugen, besonderen Wert auf die Feststellung, daß damit keineswegs die Ergebnisse von Bonhoeffer und Kaminsky irgendwie angezweifelt werden sollten, vielmehr sollte nur auf die Diskrepanz, die offenbar an der Verschiedenheit der Versuchsbedingungen liegt, hingewiesen werden. Es zeigt sich hier wieder die Kompliziertheit der Vorgänge, die das Nachleuchten hervorrufen.

Zu der früheren Arbeit sei noch ergänzend folgendes bemerkt: Es wurde dort auf die Möglichkeit hingewiesen, das Nachleuchten, wenn es absichtlich oder unabsichtlich beseitigt worden war, durch geringen Wasserstoffzusatz jeweils wieder zu erhalten. Hiervon wurde bei den langstündigen Belichtungen, die sich bei den spektrographischen Aufnahmen des Nachleuchtspektrums als notwendig erwiesen, ausgiebig Gebrauch gemacht, denn das Nachleuchten wird bei längerem Entladungsdurchgang allmählich immer schwächer (siehe l. c.). Dabei zeigte sich nun, daß dies Verfahren nach und nach bei derselben Röhre immer weniger wirksam war, so daß besonders in der Quarzröhre ein Zustand erreicht wurde, in dem selbst bei starkem Wasserstoffzusatz nur ein sehr schwaches Nachleuchten auftrat. Durch Zusatz von Kohlensäure konnte das Nachleuchten wieder in beträchtlicher Stärke erhalten werden. Dies beruhte aber anscheinend nicht auf einer Verunreinigung der Wände, da nach

* H. Sponer, ZS. f. Phys. **34**, 622 1925.

** K. F. Bonhoeffer und G. Kaminsky, ZS. f. phys. Chem. **127**, 385, 1926.

gutem Auspumpen das Nachleuchten in frisch eingefülltem Stickstoff wiederum nicht auftrat. Es scheint danach, daß jedenfalls der Wasserstoff allein zusammen mit dem Stickstoff (etwa als NH_3) zur Wandvergiftung nicht ausreicht, sondern daß in der Wand noch etwas vorhanden ist, das auch nicht durch Ausheizen beseitigt werden kann und das erst durch sehr langen Betrieb der Röhre und wiederholten Wasserstoffzusatz aufgebraucht wird. Bemerkenswert ist dabei, daß in diesem Zustand der Röhre in reinem Wasserstoff der bekannte „white stage“ * auftrat. Wurde dieser durch Sauerstoffzusatz (Wasserbildung) beseitigt, so trat auch in reinem Stickstoff wieder Nachleuchten auf. Es ist also möglich, daß außer einer Stickstoff-Wasserstoffverbindung (siehe I.) auch noch eine Wasserhaut für die Wandvergiftung notwendig ist. Damit soll nicht gesagt sein, daß nicht in anderen Fällen auch andere Verunreinigungen als solche Wandvergiftungen wirken können.

b) Das Spektrum der erzeugenden Entladung.

Es ist in der ausgedehnten Literatur über das Nachleuchten des Stickstoffs mehrfach betont worden **, daß in der erzeugenden Entladung des Nachleuchtens Atomlinien entweder ganz fehlen oder doch äußerst schwach sind. Vielmehr dominieren die Bandenspektren des Stickstoffs, vor allem die zweite positive Gruppe. Fowler und Strutt (l. c.) konnten sogar zeigen, daß in einer Entladung, in der fast ausschließlich Atomlinien auftraten, kein Nachleuchten zu beobachten war. Aus diesen Tatsachen ist vielfach der Schluß gezogen worden, daß die zuerst von Strutt *** gemachte Annahme, die später von Sponer (l. c.) wieder aufgegriffen und eingehender diskutiert wurde, daß nämlich das Nachleuchten bei der Wiedervereinigung von Stickstoffatomen entsteht, nicht richtig sein kann. Was nun den zuletztgenannten Versuch betrifft, so hat schon Sponer darauf hingewiesen, daß er nichts entscheidet, da hierbei als Entladungsbahn eine enge Kapillare benutzt wurde, die sich natürlich bei der kondensierten Entladung stark erhitzte und wie sie vermutete, infolgedessen die Wiedervereinigung der Stickstoffatome dann katalytisch beschleunigte. Daß tatsächlich durch Ausheizen das Nachleuchten beseitigt wird, ist in I. gezeigt worden. Dazu kommt, daß auch ohne diese

---

* Siehe G. Herzberg, Ann d. Phys. **84**, 553, 1927.

** Siehe z. B. A. Fowler und R. J. Strutt (Proc. Roy. Soc. London **85**, 385, 1911; **86**, 105, 1912) und R. Rudy (Journ. Frankl. Inst. **202**, 376, 1926).

*** R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. **85**, 219, 1911.

Erwärmung nachleuchtender Stickstoff nach Kichlu* durch Kapillaren nicht hindurchzudiffundieren vermag, was ich unabhängig von diesem ebenfalls fand.

In I. wurde kurz bemerkt, daß im Spektrum der weißen Ringentladung, bei der das Nachleuchten auftritt, auch Bogen- und Funkenlinien des Stickstoffs auftreten. Dies ist tatsächlich häufig der Fall, die Funkenlinien sind dann recht intensiv, während die Bogenlinien allerdings, wenn überhaupt vorhanden, äußerst schwach und kaum identifizierbar sind. Eine genauere Untersuchung zeigte nun jedoch, daß mit zunehmendem Druck (also abnehmender Anregungsstärke) die Funkenlinien immer schwächer wurden und daß bei dem höchsten Druck, bei dem noch ein intensives Nachleuchten auftritt, sie nicht mehr oder nur noch äußerst schwach vorhanden sind**. Es besteht also damit Übereinstimmung mit den Untersuchungen mit Röhren mit Elektroden, daß nämlich das Auftreten des Nachleuchtens in keinem Zusammenhang mit dem Auftreten der im sichtbaren und ultravioletten Gebiet liegenden Atomlinien steht, was, wie gesagt, nicht gerade zugunsten der Sponerschen Deutung des Nachleuchtens zu sprechen schien.

Dagegen zeigten nun aber Aufnahmen mit Platten, die mit dem neuen Sensibilisator Neocyanin*** sensibilisiert und mit Ammoniak übersensibilisiert worden waren, unter den obengenannten Bedingungen (höchster Druck, bei dem noch ein intensives Nachleuchten auftritt) die von Kiess**** gefundenen roten und infraroten Bogenlinien mit besonders großer Intensität. Die beobachteten Linien sind in Tabelle 1 zusammen mit den geschätzten Intensitäten aufgeführt. Die Wellenlängen sind die von Kiess angegebenen. Andere als diese Linien traten nicht auf. Trotz der sehr geringen Empfindlichkeit in dem betreffenden Gebiet ist die Schwärzung dieser Linien von derselben Größenordnung wie die der

---

* P. K. Kichlu, Proc. Ind. Ass. f. Cult. Sci. **9**, 287, 1926.

** Siehe Fig. 1a einer demnächst in den Ann. d. Phys. erscheinenden Arbeit des Verfassers über die Struktur der negativen Stickstoffbanden.

*** Eine ausreichende Menge desselben wurde dem Institut freundlicherweise von Herrn Prof. Oldenberg zur Verfügung gestellt, wofür ihm auch hier gedankt sei. Eine Untersuchung verschiedener Plattensorten ergab, daß außer der Hauff-Ultrarapid-Platte, auch die panchromatische Lumière-Platte Chroma R gute Ergebnisse lieferte. Die infrarote Empfindlichkeit war jedenfalls bis 8700 fast ebenso groß wie bei der Hauff-Platte, die Rotempfindlichkeit in dem Gebiet 6000 bis 7000 blieb aber in vollem Maße erhalten, während die sensibilisierte Hauff-Platte in diesem Gebiet eine sehr geringe Empfindlichkeit hat.

**** C. Kiess, Science **60**, 249, 1924; Journ. Opt. Soc. Amer. **11**, 1 1925.

Tabelle 1.

λ	J	Kiess		λ	J	Kiess	
		J	Termkombination			J	Termkombination
7423,88	5	3		8568,04	3	1	
7442,56	7	4	$^4P\ ^4S$	8594,34	5	2	$^2P'\ ^2P'$
7468,74	9	5		8629,61	7	3	
8185,05	9	3		8656,32	3	1	
8188,16	9	3		8680,35		3	
8200,59	5	1		8683,61	10	2	
8210,94	7	2	$^4P\ ^4P'$	8686,38		1	
8216,46	12	5		8703,42	4	1	$^4D\ ^4P$
8223,28	8	3		8711,87	4	1	
8242,47	10	3		8718,99	4	1	
				8729,07	0	0,5	

stärksten Funkenlinien* im sichtbaren Gebiet auf Aufnahmen bei niedrigem Druck bei gleicher Belichtungszeit Das bedeutet also, daß sie um mehrere Größenordnungen intensiver sind.

Wesentlich ist nun, daß diese Bogenlinien auf Aufnahmen einer etwas schwächeren Entladung (kleinere Funkenlänge), bei der gerade noch kein Nachleuchten auftrat trotz 30mal längerer Belichtung, nicht vorhanden sind (die Banden sind auf dieser Aufnahme etwa 5- bis 10mal stärker als auf der zuerst genannten, wo trotzdem die genannten Bogenlinien stark geschwärzt waren). Es zeigt sich ferner, daß mit abnehmendem Druck die Bogenlinien immer schwächer werden relativ zu den Funkenlinien und negativen Banden**.

Der Intensitätsverlauf dieser Bogenlinien in Abhängigkeit vom Druck bzw. der Funkenlänge geht also dem des Nachleuchtens genau parallel: bei hohem Druck (schwacher Anregung) ist ihre Intensität wie die des Nachleuchtens praktisch Null, mit zunehmender Anregung erfolgt ziemlich plötzlich wie beim Nachleuchten ein sehr rascher und starker Anstieg, dann bleibt die Intensität mit zunehmender Anregung einige Zeit etwa gleich groß, um schließlich bei niedrigem Druck wieder wie beim Nachleuchten langsam abzunehmen. Wenn dieser Zusammenhang ein mehr als zufälliger ist, so müssen natürlich auch bei anderer Anregungsweise des Nachleuchtens diese Atomlinien auftreten. Eine Aufnahme der erzeugenden Entladung in einer Röhre mit Elektroden bei einem Druck

* Etwa die Gruppe $2^3P - 1^3D$ bei 5940 Å.-E. und $1^3P' - 1^3D'$ bei 5680 Å.-E. (siehe A. Fowler und L. J. Freeman, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 662, 1927).

** Dieser Unterschied gegenüber den Funkenlinien zeigt nochmals, daß es sich wirklich um Bogenlinien handelt.

von 4 mm, wobei ein helles Nachleuchten auftrat, zeigte nun in der Tat ebenfalls diese Atomlinien. Damit dürfte gezeigt sein, daß das intensive Auftreten dieser Bogenlinien in der erzeugenden Entladung eine notwendige Bedingung für das Auftreten des Nachleuchtens ist. Eine hinreichende Bedingung ist es jedoch nicht. Wenn nämlich die Entladungsröhren durch geeignete Vorbehandlung (siehe I.) in den Zustand versetzt werden, in dem trotz ausreichender Anregung kein Nachleuchten auftritt, treten diese Bogenlinien trotzdem mit unverminderter Intensität auf. Es ist also hier nicht so wie beim Wasserstoff, wo bei genügender Reinheit der Wände die Atomlinien sehr stark zurücktreten (in der elektrodenlosen Ringentladung ist dies allerdings, wie ich zeigen konnte*, nicht so ausgeprägt)**. Für die im sichtbaren und ultravioletten Gebiet liegenden Atomlinien ist diese Unabhängigkeit schon von Bonhoeffer und Kaminsky (l. c.) gezeigt worden, doch sind diese Atomlinien ja für das Nachleuchten nach dem obigen nicht wesentlich, da sie bei genügend hohem Druck trotz Nachleuchten nicht auftreten.

Man könnte zunächst meinen, daß diese Unabhängigkeit der Atomlinien von der Beschaffenheit der Wände dem oben behaupteten inneren Zusammenhang zwischen diesem und dem Nachleuchten widerspricht. Um dem zu entgehen, braucht man jedoch nur anzunehmen, daß die Anregung der Bogenlinien in einem Elementarakt erfolgt. Das ist keineswegs unplausibel, besonders da nur ein Teil des Bogenspektrums so intensiv auftritt***. Es ist ja schon vielfach eine Dissoziation von Molekülen in angeregte Atome in einem Elementarakt beobachtet worden bei gleichzeitiger Emission der entsprechenden Atomlinien. Speziell beim Stickstoff hat Kondratjew**** das Auftreten von Stickstoffbogenlinien bei

---

* G. Herzberg, Ann. d. Phys. **84**, 565, 1927.

** Der Einwand, daß die genannten Erscheinungen beim Wasserstoff bei niedrigeren Drucken auftreten und daß bei höherem Druck der Einfluß der Wände an sich nicht so stark ist, daß er eine Anregung der gebildeten Atome verhindert, wurde dadurch widerlegt, daß auch bei niedrigerem Druck (0,3 mm), wo ja bei entsprechender Wandbeschaffenheit auch noch ein Nachleuchten auftritt, dann, wenn kein Nachleuchten auftritt, die Atomlinien unveränderte Intensität behalten.

*** Daß die bei entsprechender Wandbeschaffenheit zahlreich vorhandenen Atome nicht merklich angeregt werden und so wenigstens eine Verstärkung der Bogenlinien bewirken, liegt anscheinend daran, daß die Geschwindigkeit der vorhandenen Elektronen zu groß ist, als daß wegen des Verlaufes der Anregungsfunktion eine Anregung der N-Atome stattfinden könnte. Nur wenn die Elektronengeschwindigkeit, wie bei den Versuchen von Merton und Pilley [Proc. Roy. Soc. London (A) **107**, 411, 1924], durch Heliumzusatz auf einen kleinen Wert begrenzt ist, kann eine solche Anregung stattfinden.

**** V. Kondratjew, ZS. f. Phys. **38**, 346, 1926.

sehr niedrigem Druck, wo nur Anregung in einem Elementarakt in Frage kommt, beobachtet. Jedoch kommt der von ihm beobachtete Elementarvorgang

$$N_2 = N' + N' - 32\,\text{Volt} \quad \text{oder} \quad N_2 = N' + N^+ + e - 34\,\text{Volt}$$

im vorliegenden Falle keineswegs in Betracht, denn die von ihm beobachteten Atomlinien sind auf meinen Spektrogrammen nicht oder nur äußerst schwach vorhanden.

Im Zusammenhang damit steht wahrscheinlich die Tatsache, daß die Intensitätsverteilung in der zweiten positiven Gruppe bei Kondratjew wesentlich anders ist, als im Spektrum der erzeugenden Entladung des Nachleuchtens; und zwar dürfte ein Vergleich der Fig. 1 von Kondratjew und der Fig. 1a in der oben genannten demnächst erscheinenden Arbeit des Verfassers, die das Spektrum der Entladung unter den fraglichen Bedingungen wiedergibt, deutlich zeigen, daß die Glieder $n' = 3$ und 4 jeder Gruppe $\Delta n = \text{const}$ der zweiten positiven Gruppe auf der zuerst genannten Aufnahme ganz wesentlich schwächer sind als die vorhergehenden Glieder, während auf der zuletzt genannten Aufnahme kein wesentlicher Unterschied in der Intensität derselben besteht. Das Spektrum der Entladung bei schwacher Anregung, bei der noch kein Nachleuchten auftritt, zeigt dagegen dieselbe Intensitätsverteilung wie bei Kondratjew. Die zweite positive Gruppe tritt also in der erzeugenden Entladung* des Nachleuchtens nicht nur besonders intensiv, sondern auch mit wesentlich anderer Intensitätsverteilung auf. Die Ursache hierfür ist offenbar die größere Elektronengeschwindigkeit**. Das verstärkte Auftreten der Glieder mit höherem n' deutet nun aber zweifellos daraufhin, daß auch eine Anregung noch höherer Schwingungsquanten stattfindet, d. h. in diesem Falle, daß Dissoziation eintritt***. Wenn auch allem Anschein nach ein gewisser Zusammenhang zwischen diesem Vorgang und dem Auftreten der ultraroten Bogenlinien besteht, kann er doch schwerlich dafür direkt verantwortlich gemacht werden, da der Energieüberschuß

* Bestätigt wurde dies auch in der Röhre mit Elektroden.

** Auf diese Abhängigkeit der Intensitätsverteilung in Bandenspektren von der Elektronengeschwindigkeit werde ich in Kürze zurückkommen. (ZS. f. Phys. im Erscheinen.)

*** Bekanntlich treten die Banden der zweiten positiven Gruppe nur bis zu den Gliedern $n' = 4$ auf. Nach Birge und Sponer (Phys. Rev. **28**, 259, 1926) beruht das darauf, daß dann durch einen Stoß zweiter Art ein Zerfall in ein normales und ein angeregtes Atom eintritt. Die Tatsache, daß auch bei niedrigem Druck nicht mehr Banden auftreten, scheint mir jedoch dafür zu sprechen, daß der genannte Zerfall spontan eintritt (s. hierzu auch H. Ludloff, ZS. f. Phys. **39**, 528, 1926.)

bei diesem Vorgang, wenn man für die Dissoziationsspannung nach Sponer (l. c.) den Wert 11,4 Volt nimmt, nur 2,5 Volt beträgt. Ein wenig verschiedener Wert ergibt sich für die Dissoziation über den Anfangszustand der vierten positiven Gruppe, die Strutt und Fowler (l. c.) im Spektrum der erzeugenden Entladung sehr stark gefunden haben (für die elektrodenlose Entladung konnte ich dies allerdings nicht bestätigen). Wenn der Endzustand bei der Emission der roten Bogenlinien der Grundzustand selbst wäre oder nur wenig oberhalb desselben läge, würde dieser Energieüberschuß natürlich zu deren Anregung ausreichen. Nach den Ergebnissen von Kiess (l. c.) und Hopfield* ist es jedoch sehr wahrscheinlich, daß dieser Endzustand etwa 7 Volt über dem Grundzustand liegt und zur Anregung der roten Linien also etwa 8,5 Volt notwendig sind. Auf jeden Fall ist diese Anregungsspannung aber kleiner als die zur Anregung der im sichtbaren und violetten Gebiet gelegenen Bogenlinien, die Kondratjew beobachtete. Als untere Grenze für die Anregung dieser roten Linien in einem Elementarakt ergibt sich danach etwa 20 Volt. Damit ist natürlich nicht gesagt, daß dieser Vorgang schon durch Elektronen solcher Geschwindigkeit hervorgerufen werden kann. Im Gegenteil ist aus den beschriebenen Beobachtungen zu schließen, daß er ähnlich wie der der Dissoziation über den Anfangszustand der zweiten positiven Gruppe erst bei sehr viel höheren Elektronengeschwindigkeiten stattfindet.

Um es noch einmal kurz zusammenzufassen, sind also nach dem Obigen für die erzeugende Entladung des Nachleuchtens charakteristisch:

1. die roten und ultraroten Bogenlinien des Stickstoffs,

2. das starke Auftreten der zweiten positiven Gruppe und evtl. der vierten positiven Gruppe (s. Strutt und Fowler l. c.),

3. die besondere Intensitätsverteilung (stärkeres Hervortreten der Glieder mit großem n') in dieser Gruppe.

Voraussetzung dafür, daß diese drei Bedingungen erfüllt sind und damit dafür, daß bei geeigneter Wandbeschaffenheit das Nachleuchten auftritt, ist eine genügend große Elektronengeschwindigkeit (kondensierte Entladungen).

Auf jeden Fall folgt also aus den oben beschriebenen Versuchen und Überlegungen, daß für das Auftreten des Nachleuchtens das Vorhandensein von Atomen in irgend einer Form, die in der oben beschriebenen Weise entstehen, notwendig ist. Die Sponersche Deutung des Nachleuchtens dürfte damit als stark gestützt gelten (s. auch weiter unten). Offenhalten muß man vielleicht noch die Möglichkeit, daß metastabile Atome, insbesondere

* J. J. Hopfield, Phys. Rev. 27, 801, 1926.

solche im tiefsten Zustand des Dublettsystems des N-Atoms beim Nachleuchten eine Rolle spielen*.

Besonders wegen der durch das obige nunmehr beseitigte Schwierigkeit für die Deutung des Nachleuchtens durch Wiedervereinigung von Atomen, ist bekanntlich der Versuch gemacht worden, dasselbe durch metastabile Zustände der Moleküle zu erklären, so von Saha und Sur**, Birge*** u. a. Neuerdings haben Bonhoeffer und Kaminsky (l. c.) auf die Möglichkeit hingewiesen****, das Nachleuchten durch Zusammenstoß zweier metastabiler 8 Volt-Moleküle, deren Existenz von Frl. Sponer† wahrscheinlich gemacht wurde, zu erklären. Aber abgesehen von der Unwahrscheinlichkeit der Annahme einer so großen Lebensdauer metastabiler Zustände††, spricht auch die folgende experimentelle Tatsache entschieden dagegen: Schon Fowler und Strutt (l. c.) bemerkten, daß in der erzeugenden Entladung des Nachleuchtens die erste positive Gruppe viel schwächer ist als in einer nicht kondensierten Entladung. Dasselbe konnte ich insofern bestätigen, als bei schwacher Anregung, wenn gerade noch kein Nachleuchten auftritt, die erste positive Gruppe relativ zu den übrigen Banden wesentlich stärker ist als dann, wenn Nachleuchten auftritt. Absolut genommen ist sie dann zwar nicht stärker, aber immerhin von etwa derselben Intensität. Es folgt daraus, daß sich die etwaigen metastabilen Moleküle in beiden Fällen in derselben Anzahl bilden müßten (die Sponerschen metastabilen 8 Volt-Moleküle bilden ja den Endzustand der ersten positiven Gruppe in Emission). Es ist deshalb nicht recht einzusehen, warum das eine Mal Nachleuchten auftritt, das andere Mal nicht, zumal eine Verschiedenheit der Wandbeschaffenheit sicher nicht in Betracht kommt.

---

* Erwähnt sei hierbei, daß auch Absorptionsversuche im roten und ultraroten Gebiet mit einer 50 cm langen Schicht von nachleuchtendem Stickstoff bei 1 mm Druck gemacht wurden. Dieselben lieferten jedoch ein negatives Ergebnis, was damit in Übereinstimmung steht, daß nach der Termanalyse der ultraroten Linien der Endzustand derselben nicht der Grundzustand ist oder metastabil ist.

** M. N. Saha und K. Sur, Phil. Mag. **48**, 421, 1924.

*** T. R. Birge, Nature **114**, 642, 1924.

**** Sie wurden dazu geführt auf Grund eines Versuches, der anscheinend einwandfrei zeigte, daß es sich beim Nachleuchtvorgang nicht um einen Dreierstoß handeln kann (s. a. w. u.).

† H. Sponer, ZS. f. Phys. **41**, 611, 1927.

†† Durch Stöße zweiter Art mit anderen Atomen oder Molekülen erfolgt ja im allgemeinen eine strahlungslose Rückkehr in den Normalzustand und nur bei den extrem geringen Dichten, wie sie in den kosmischen Nebeln herrschen, kann die Lebensdauer dieser metastabilen Zustände eine beträchtliche Größe annehmen (s. J. S. Bowen, Nature **120**, 473, 1927).

c) Das Spektrum des Nachleuchtens.

1. Allgemeines. Das Spektrum des Nachleuchtens wurde mit drei verschiedenen Methoden untersucht:

A. Auf einer Achse befanden sich vier Kontakte mit vier entsprechenden Blenden, die im Augenblick des Primärstromschlusses den Spektrographenspalt verdeckten. Diese Achse wurde mit Hilfe eines kleinen Motors über ein Schneckenrad angetrieben*. Während hierbei nur bis zu fünf Stromstöße pro Sekunde möglich waren, erlaubte Methode.

B. eine viel raschere Folge derselben. Es war nämlich einfach mit der Achse eines Hg-Turbinenunterbrechers durch zwei Kegelräder eine horizontale Achse verbunden, die entsprechende Blenden trug. Diese Methode war naturgemäß viel lichtstärker als die erstgenannte. Lästig war dabei allerdings die häufig infolge der großen benutzten Stromstärke notwendig werdende Reinigung des Quecksilbers. Wenn möglich, wurde daher die folgende bequemste Methode verwandt.

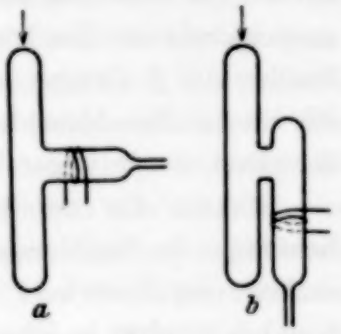


Fig. 1.

C. Es wurden Entladungsröhren der in Fig. 1 *a* und *b* dargestellten Form benutzt. Das Nachleuchten wurde an der durch die Spule (nur zwei Windungen gezeichnet) bezeichneten Stelle erzeugt. Da die ganze Röhre einen Durchmesser von 40 mm hatte, diffundierte der nachleuchtende Stickstoff mit fast unverminderter Intensität in die Seitenröhren und wurde dann in der durch den Pfeil angedeuteten Richtung beobachtet. Leider ließ sich dabei trotz Abschirmung das Hinübergreifen einer ganz schwachen Entladung in den Beobachtungsraum nicht vermeiden. Kontrollversuche mit Methode A. und B. zeigten aber, daß hierdurch keine Störungen verursacht wurden, da in dieser schwachen Entladung nur die negativen Banden $\lambda\lambda$ 3914, 4278 und 4708 sehr schwach und noch schwächer einige Banden der zweiten positiven Gruppe auftraten.

Im Spektrum des Nachleuchtens ist nun die α-Gruppe (nach der Bezeichnung von Fowler und Strutt, l. c.) weitaus am intensivsten. Die β- und γ-Gruppen (dritte positive Gruppe) sind dagegen auch bei starker Überlichtung der α-Gruppe vollkommen abwesend, während sie

* Herr Dr. P. Knipping hatte die große Freundlichkeit, mir einen in seinem Besitz befindlichen derartigen Unterbrecher für den vorliegenden Zweck einzurichten und zur Verfügung zu stellen, wofür ich ihm auch hier herzlich danken möchte.

bei Fowler und Strutt von etwa gleicher Intensität wie die α-Gruppen waren. Die β-Gruppe tritt dagegen sehr stark auf in dem Stickstoffnachleuchten, das in Luft auftritt (s. I.), sowie auch, ohne die α-Gruppe, in dem blauen Nachleuchten, das unter bestimmten Bedingungen (s. I.) auftritt. Damit ist nochmals gezeigt, was ja schon aus anderen Untersuchungen folgt*, daß die β-Gruppe dem NO und nicht dem N_2-Molekül angehört**.

Bei starker Überbelichtung der α-Gruppe treten nun aber die Cyanbanden schwach auf, aber von einer Struktur, die sie zuerst gar nicht als solche erkennen läßt (s. weiter unten). Ihre Intensität relativ zur α-Gruppe ist sehr stark veränderlich, ein Zeichen dafür, daß es sich hier um Verunreinigungen handelt***. Bei noch stärkerer Belichtung treten schließlich noch zwischen der Gruppe λ 4216 der Cyanbanden und der Gruppe bei λ 5000 der α-Banden sehr schwach eine Reihe von Banden auf, die keine ausgesprochenen Kanten haben. Es ist sicher, daß es sich nicht um Banden der β-Gruppe handelt, wie durch Vergleich mit der Aufnahme des Stickstoffnachleuchtens in Luft festgestellt wurde. Eine Ausmessung derselben wurde wegen ihrer Lichtschwäche nicht vorgenommen.

Banden der zweiten positiven Gruppe wurden trotz langer Belichtungen im Nachleuchten niemals erhalten, im Gegensatz zu den Versuchen von Ruark, Foote, Rudnick und Chenault**** und von Kaplan†, aber in Übereinstimmung mit allen anderen Untersuchungen des Nachleuchtens††.

2. Die α-Gruppe. Fowler und Strutt (l. c.) haben festgestellt, daß die Banden der α-Gruppe Banden der ersten positiven Gruppe des Stickstoffs sind. Es tritt jedoch bekanntlich nur eine bestimmte Aus-

---

* H. Sponer und J. Hopfield, Phys. Rev. **27**, 640, 1926.

** Ein Nachleuchten ohne die β- und γ-Gruppe ist auch schon von Johnson und Jenkins [Phil. Mag. (7) **2**, 621, 1926] in einer Röhre mit Elektroden beobachtet worden, wenn sich in einer Seitenröhre KOH und P_2O_5 befanden, wodurch nach einigem Betrieb der Röhre der Sauerstoff absorbiert wurde (in Form einer Stickstoffverbindung). Durch die Tatsache, daß die α-Banden auch ohne die β-Banden zu erhalten sind, wird es sehr unwahrscheinlich gemacht, daß die Wirkung des Sauerstoffs bei der Erzeugung des Nachleuchtens (s. Strutt, l. c. und Bonhoeffer und Kaminsky, l. c.) irgendwie auf einer Teilnahme an der Reaktion beruht, die das Nachleuchten erzeugt.

*** Die C + H-Banden $\lambda\lambda$ 4315, 3890 und 3873 traten dagegen niemals auf.

**** A. E. Ruark, P. D. Foote, P. Rudnick und R. L. Chenault, Journ. Opt. Soc. Amer. **14**, 17, 1927.

† J. Kaplan, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 258, 1928.

†† Zum Beispiel kürzlich wieder J. Okubo und H. Hamada, Phil. Mag. (7) **5**, 372, 1928.

wahl der letzteren auf. Es ist nun sehr bemerkenswert, daß diese Auswahl nicht immer dieselbe ist, sondern von verschiedenen Umständen abhängt. Rayleigh (Strutt)* untersuchte den Einfluß des Zusatzes von Edelgasen auf das Nachleuchten und fand, besonders wenn nur eine Spur Stickstoff sich im Helium befand, eine starke Rotverschiebung des Intensitätsmaximums in der grünen, gelben und roten α-Gruppe. Derartige Änderungen in der Intensitätsverteilung waren bei meinen Untersuchungen nun auch unter folgenden Umständen zu beobachten:

α) Wenn eine Röhre, in der sich nachleuchtender Stickstoff befindet, in flüssige Luft getaucht wird, leuchtet, wie schon Strutt** bemerkte, das Gas zunächst heller auf, um dann sehr viel rascher abzuklingen***. Dieses hellere Leuchten wurde nun spektrographisch aufgenommen, indem die Röhre von Fig. 1a vertikal gestellt wurde und in ein mit einem Beobachtungsschlitz in der Verkupferung versehenes Dewargefäß mit flüssiger Luft getaucht wurde. Das verstärkte Leuchten war dann nur in der Nähe der Oberfläche der flüssigen Luft vorhanden. Einige Zentimeter unterhalb derselben war kein Leuchten mehr vorhanden. Das Spektrogramm, das zusammen mit einem solchen ohne Kühlung mit flüssiger Luft in Fig. 2 reproduziert ist****, zeigt nun sehr deutlich eine starke Verschiebung des Intensitätsmaximums nach Violett. Während auf dem Spektrogramm bei Zimmertemperatur von den zwei stärksten Banden ($n' = 11, 12$) der roten, gelben und grünen Gruppe die langwelligere ($n' = 11$) die intensivere ist oder allenfalls gleiche Intensität besitzt, wie die kurzwelligere ($n' = 12$), ist auf der Aufnahme bei Kühlung mit flüssiger Luft diese letztere weitaus intensiver. Beim Betrachten der Spektrogramme mit bloßem Auge scheinen die Banden auf der Aufnahme bei Kühlung mit flüssiger Luft, absolut genommen, weniger intensiv zu sein als ohne Kühlung. Tatsächlich zeigt aber ein Vergleich unter dem Komparator, daß die stärksten Kanten auf der erstgenannten Aufnahme sogar intensiver sind als auf der zweiten, während allerdings das zum Teil unaufgelöste Zwischengebiet wesentlich weniger intensiv ist.

---

* Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London (A) **102**, 453, 1922.

** R. J. Strutt, ebenda **86**, 262, 1912.

*** R. Rudy (Journ. Frankl. Inst. **202**, 376, 1927) findet dies allerdings nicht.

**** Die beiden Aufnahmen (Vergrößerung etwa zweimal) sind ziemlich stark verschleiert, da sie auf sensibilisierten Platten (s. o.) gemacht wurden und wegen der großen Dispersion (großer Steinheilscher Glasspektrograph bei langer Brennweite) etwa 70 Stunden belichtet werden mußten. Im Ultrarot zeigen sich keine Banden oder Linien, zur Kontrolle wurde mit geringerer Dispersion noch eine Aufnahme unter denselben Bedingungen gemacht, die denselben Effekt zeigte.

Dies steht in Übereinstimmung mit den Versuchen von Angerer*, der den Einfluß der Temperatur auf die Intensitätsverteilung in der ersten positiven Gruppe in der positiven Säule einer Glimmentladung untersucht hat. Es handelt sich dabei einfach um die Verschiebung des Intensitätsmaximums in einer Bande zu niedrigeren m mit abnehmender Temperatur.

β) Sehr deutlich ist ferner eine, wenn auch weniger starke Rotverschiebung des Intensitätsmaximums mit zunehmender Zeit zwischen Anregung und Aufnahme des Nachleuchtens. Dies zeigte ein Vergleich zweier Aufnahmen des Nachleuchtens, von denen die eine nach Methode B. die andere nach Methode A gemacht worden war (s. o.), und zwar war bei letzterer die Blendenvorrichtung so beschaffen, daß die Belichtung immer erst etwa $^1/_4$ Sek. nach Erlöschen der direkten Entladung stattfand.

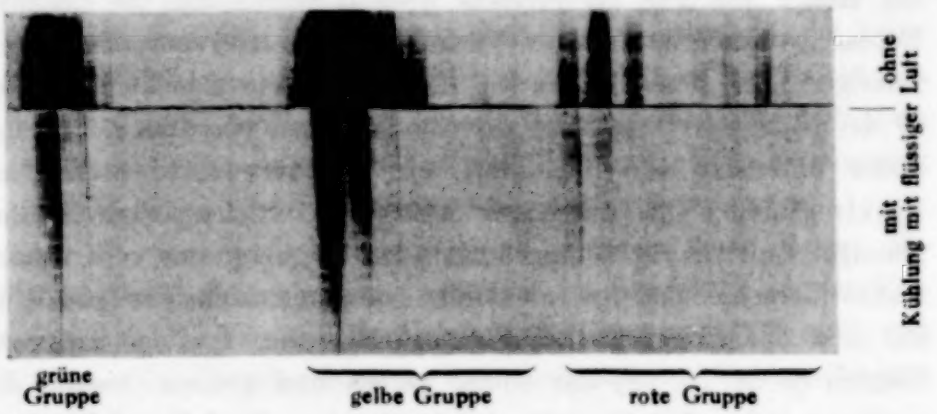


Fig. 2.

Außerdem wurde bei diesen wie bei den unter γ) genannten Versuchen eine ganz kurze Röhre benutzt, um Komplikationen zu vermeiden, die etwa durch die endliche Dauer der Diffusion des nachleuchtenden Stickstoffs bis an die Enden der Röhre hätten entstehen können**.

Eine Violettverschiebung bei der Abklingung hatte Cameron*** auf Grund von Änderungen in der Intensitätsverteilung der ersten positiven

* E. v. Angerer, Ann. d. Phys. **32**, 549, 1910.

** Die Aufnahmen wurden mit dem großen Steinheilschen Glasspektrographen bei kurzer Brennweite (Öffnungsverhältnis 1:3) gemacht. Eine Aufnahme des schon zum Teil abgeklungenen Nachleuchtens war früher schon einmal vor Ausführung der in I. beschriebenen Versuche gemacht worden. Trotz 140stündiger Belichtung ist dieselbe viel weniger geschwärzt als eine der kürzlich erhaltenen Aufnahmen, die nur 3 Stunden belichtet wurde. Bei den letzteren war nämlich auf Grund der Ergebnisse von I. durch Wasserstoffzusatz große Intensität und Dauer des Nachleuchtens erzeugt worden. Die beiden genannten Zahlen zeigen den dadurch erzielten Fortschritt.

*** W. H. B. Cameron, Nature **115**, 122, 1925.

Gruppe bei Entladungen in Stickstoff-Argongemischen erwartet, aber vergeblich gesucht.

γ) Schließlich zeigt sich mit abnehmendem Druck eine ebenso deutliche Violettverschiebung des Intensitätsmaximums in den verschiedenen Gruppen. Dies ergab sich bei Aufnahmen des Nachleuchtens bei Drucken von 1 mm bis 0,1 mm. Bei 0,1 mm ist das Nachleuchten allerdings ziemlich schwach. Deshalb wurde bei diesem Druck von einer Aufnahme des schon zum Teil abgeklungenen Nachleuchtens abgesehen. Für diesen Fall wäre eine Kompensation der Violettverschiebung durch die Rotverschiebung des Abklingungseffektes zu erwarten gewesen.

Erst bei dem höchsten Druck, bei dem in der elektrodenlosen Entladung noch das Nachleuchten auftritt (etwa 1,1 mm), ist die Intensitätsverteilung etwa dieselbe, wie sie Rayleigh (l. c.) für reinen Stickstoff angibt.

Zur Veranschaulichung der Intensitätsänderungen ist die Intensitätsverteilung unter den verschiedenen Bedingungen in derselben Weise wie von Rayleigh in Fig. 3 graphisch dargestellt. Die Länge der Striche gibt die Intensitäten wieder. Diese sind auf Grund von Messungen mit dem Registrierphotometer geschätzt. Eine direkte Verwendung der mit dem Photometer erhaltenen Werte war wegen der verschiedenen Schwärzungen der verschiedenen Aufnahmen nicht möglich. Es kommt hier ja auch weniger auf die quantitativen Werte als auf die qualitative Tatsache an.

Die unter β) und γ) genannten Effekte lassen sich in einfacher und plausibler Weise erklären, wenn man annimmt, daß die Atome bei ihrer Entstehung in der Entladung eine beträchtliche Geschwindigkeit erhalten (dies ist auf Grund des obigen Ergebnisses, daß dieselben sich in einem Elementarakt bilden, sogar zu erwarten); denn die große Geschwindigkeit der Atome wird natürlich mit der Zunahme der Zeit, die seit der Erzeugung vergangen ist, durch die Zusammenstöße mit den Molekülen allmählich bis auf den der Temperatur entsprechenden Wert abnehmen, und zwar wird diese Abnahme um so rascher erfolgen, je höher der Druck ist. Damit ist sowohl der Abklingungs- wie der Druckeffekt erklärt, denn, wenn die Atome beim Zusammenstoß noch eine große Relativgeschwindigkeit haben, tritt diese Translationsenergie zur Dissoziationsenergie bei der Anregung noch hinzu und bedingt die Violettverschiebung. Umgekehrt wird durch das tatsächliche Auftreten dieses Effektes die obige Annahme der Bildung der (ev. angeregten) Atome in einem Elementarakt gestützt.

Es müßte sich dementsprechend auch eine Dopplerverbreiterung der roten und ultraroten Bogenlinien nachweisen lassen*.

Eine ebenso einfache Erklärung für die Violettverschiebung des Intensitätsmaximums bei Kühlung mit flüssiger Luft habe ich nicht gefunden. Man sollte doch dann gerade eine Verschiebung nach Rot er-

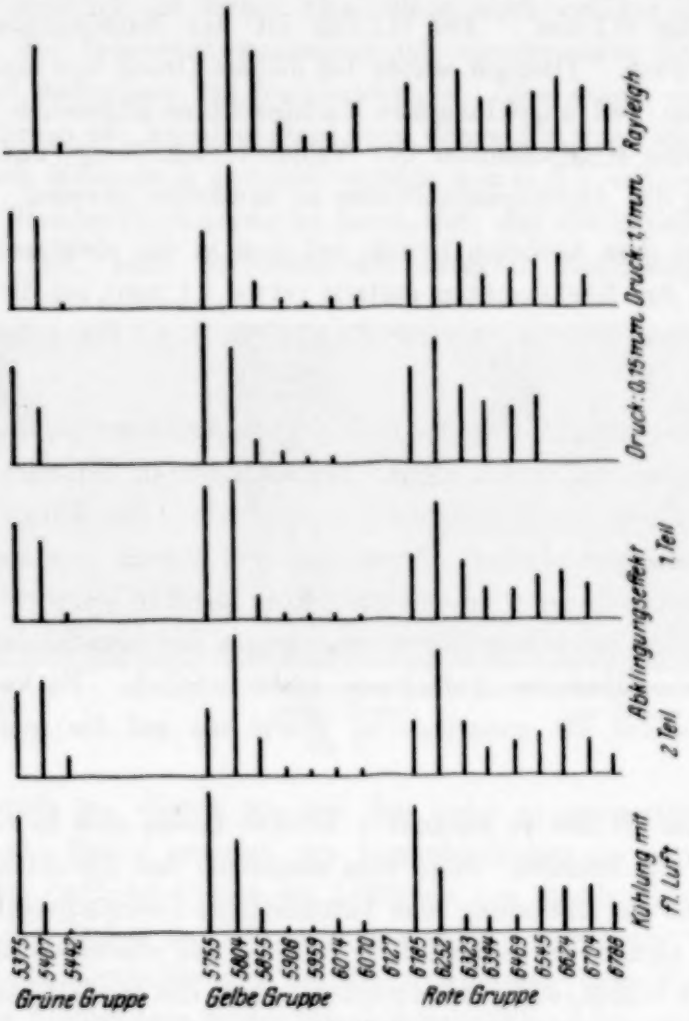


Fig. 3.

warten, zumal die Dichte an der gekühlten Stelle viel größer ist. Der Effekt ist ebenso paradox wie die Tatsache, daß das Nachleuchten bei Kühlung mit flüssiger Luft heller wird, aber dann rascher abklingt**, was nach Strutt*** auch bei Konstanthalten der Dichte geschieht.

---

* In ähnlicher Weise sind wahrscheinlich auch die von Rayleigh (l. c.) gefundenen Intensitätsänderungen zu erklären.

** Das schnellere Abklingen kann durch die Änderung der katalytischen Wandwirkung erklärt werden, nicht aber die verstärkte Intensität.

*** R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. London (A) **86**, 262, 1912.

Bemerkt sei in diesem Zusammenhang noch, daß die Beobachtung, daß in den einzelnen Banden der α-Gruppe die Intensitätsverteilung gegenüber der in einer gewöhnlichen Entladung und auch bei der oben besprochenen Violettverschiebung des Intensitätsmaximums nicht geändert ist, dafür zu sprechen scheint, daß nicht das rekombinierte Molekül, sondern der dritte Dreierstoß-Partner, das andere N_2-Molekül zur Emission der Nachleuchtbanden angeregt wird, denn sonst müßte doch eine Verlagerung des durch die Temperatur bedingten Maximums in der Verteilung über die verschiedenen Rotationszustände (das ist in der Intensitätsverteilung einer Einzelbande) eintreten. Dafür spricht auch die Tatsache, daß, wenn der dritte Partner die Wand ist (d. h. wenn die Wand katalytisch wirkt), kein Nachleuchten zu beobachten ist. Es scheint also ein „Verbot" für die Anregung des rekombinierten Moleküls zu bestehen (jedenfalls bezüglich der Anregung des Anfangszustandes der ersten positiven Gruppe).

3. Die Cyanbanden. Das Auftreten der Cyanbanden im Nachleuchten ist schon mehrfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen*. Dabei hat sich einerseits ergeben, daß entsprechend der niedrigen Temperatur der Lichtquelle, das Intensitätsmaximum jedes Bandenzweiges zu so niedrigem m gewandert ist, daß die Nullücke im Gegensatz zu dem Verhalten im Lichtbogen, in jeder Bande besonders deutlich hervortritt, andererseits, daß Banden mit hohem n' besonders intensiv auftreten, während die ersten Banden einer Gruppe verhältnismäßig schwach sind. Der im folgenden zu beschreibende Effekt ist ganz anders.

Die Cyanbanden traten nämlich bei den oben beschriebenen Versuchen, wie schon erwähnt, mit vollkommen geänderter Struktur auf, so daß es zunächst fraglich war, ob es sich überhaupt um die CN-Banden handelte, ja es war nicht einmal sicher, ob es überhaupt Banden waren, denn an den Stellen, wo die CN-Banden liegen, waren nur eine Reihe einzelner Linien zu sehen. Bei sehr langen Belichtungen traten nun aber auch die gewöhnlichen CN-Banden auf, wie durch Vergleich mit einer Aufnahme des Kohlebogens festgestellt wurde. Dabei zeigte sich, daß einige wenige der schwächsten der eben genannten Linien Kanten der CN-Banden waren. Ferner zeigten diese sehr schwachen Banden die oben besprochenen, früher schon beobachteten Erscheinungen. Merkwürdig war nun, daß die zuerst genannten intensiven Linien an den Stellen, wo die Banden gut aufgelöst waren, mit einzelnen Bandenlinien zusammenzufallen schienen. Eine

* R. J. Strutt und A. Fowler, ebenda **86**, 105, 1912; W. Jevons, ebenda **112**, 407, 1926 und kürzlich wieder F. A. Jenkins, Phys. Rev. **31**, 539, 1928.

genaue Ausmessung der intensiven Linien mit dem großen Steinheilschen Glasspektrographen bei großer Brennweite ergab für die Gruppen λ 4216 und λ 3883 außer den schwachen Kanten der CN-Banden, die in Tabelle 2 wiedergegebenen Wellenlängen. Nach Umrechnung auf Wellen-

Tabelle 2.

Wellenlänge	Wellenzahl	Wellenzahl nach Jevons	Bezeichnung
4215,35	23 716,2	23 715,83	$P(16^1/_2)$
4212,9	30,0	30,15	$P(8^1/_2)$
4211,6	37,3	38,40	$P(5^1/_2)$
4205,5	71,1	72,14	$R(3^1/_2)$
4202,9	86,4	86,36	$R(6^1/_2)$
4194,9	23 831,8	23 831,91	$R(14^1/_2)$
3881,8	25 754,0	25 753,48	$P(16^1/_2)$
3879,15	71,4	71,34	$P(8^1/_2)$
3877,9	79,9	80,32	$P(5^1/_2)$
3872,8	25 813,8	25 814,23	$R(3^1/_2)$
3870,6	28,5	28,06	$R(6^1/_2)$
3864,25	70,9	70,59	$R(14^1/_2)$

zahlen mit Hilfe der Tabellen von Kayser zeigte sich, daß die Differenzen entsprechender Linien innerhalb der Meßgenauigkeit (Fehler höchstens $\pm$ 0,2 Å.-E. entsprechend einem Fehler in Wellenzahlen von $\pm$ 1) gleich waren. Ein Vergleich mit der Tabelle 3 von Jevons (l. c.) ergab, daß alle gefundenen Linien innerhalb der Meßgenauigkeit mit Linien der CN-Banden λ 4216 und λ 3883 übereinstimmten (s. Tabelle 2). Bemerkenswert und entscheidend dafür, daß es sich hier um keinen Zufall handelt, ist nun, daß die Linien der CN-Banden, mit denen entsprechende Linien der beiden gefundenen Gruppen übereinstimmen, gleiche Bezeichnung haben (s. Tabelle 2). Jeweils die drei ersten Linien gehören dem *P*-Zweig an mit den Laufzahlen $5^1/_2$, $8^1/_2$ und $16^1/_2$, während die drei letzten dem *R*-Zweig mit den Laufzahlen $3^1/_2$, $6^1/_2$ und $14^1/_2$ angehören. Daß dabei die Differenz der Laufzahl zwischen *R*- und *P*-Zweig jedesmal gleich 2 ist (wobei $m_P > m_R$ ist), erweist schließlich zweifelsfrei die Tatsache, daß unter den beschriebenen Bedingungen fast ausschließlich die Rotationsniveaus mit den Quantenzahlen $4^1/_2$, $7^1/_2$ und $15^1/_2$ ($n' = 0$) des Anfangszustandes für die Emission der CN-Banden angeregt werden. Der Übergang zum Endzustand kann ja dann nur zu den Rotationsquantenzahlen $m - 1$ (*P*-Zweig) und $m + 1$ (*R*-Zweig) erfolgen.

Um das isolierte Hervortreten der genannten Bandenlinien besonders deutlich zu zeigen, ist in Fig. 4 ein nicht sehr stark belichtetes Spektro-

gramm in $4^1/_2$facher Vergrößerung wiedergegeben*. Außer den genannten Linien sind nur einige Kanten schwach zu sehen. Darunter sind die CN-Banden, wie sie im Lichtbogen auftreten, wiedergegeben. Es dürfte auch die Gesetzmäßigkeit in der Lage der Linien zu erkennen sein. Auf beiden Seiten der Nullinie liegen symmetrisch (im *P*-Zweig natürlich etwas enger) je 3 Linien.

Das isolierte Auftreten einzelner Bandenlinien ist bisher nur bei der bekannten Woodschen Resonanz-Fluoreszenz (vor allem beim Jod) beobachtet worden. Es ist möglich, daß es sich hier um eine analoge Er-

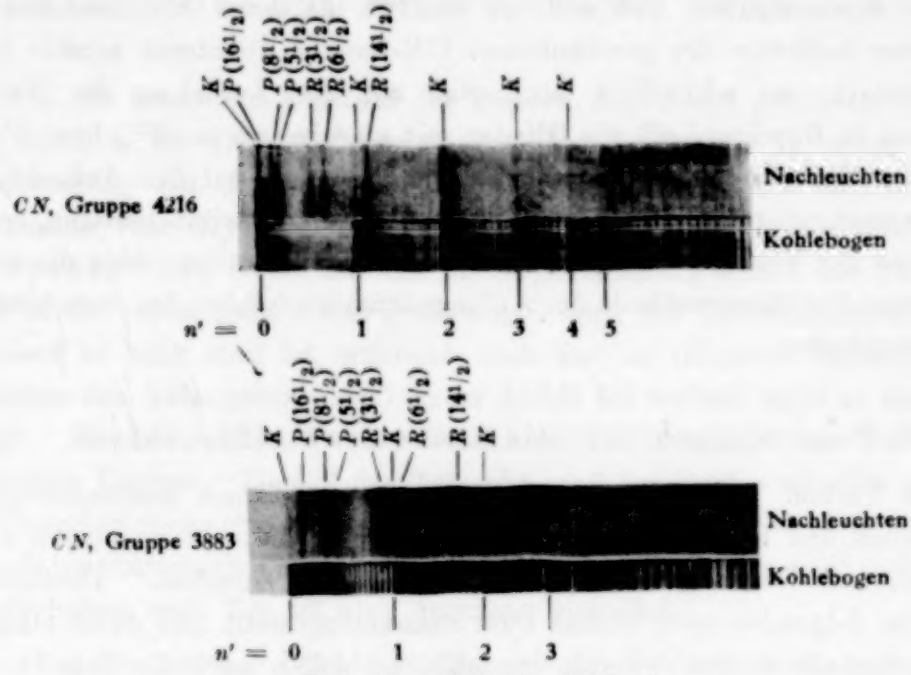


Fig. 4. K = Kante der CN-Banden.

scheinung für die CN-Banden handelt. Bei so einfach gebauten Bandenspektren, bei denen die Rotationsniveaus so weit auseinander liegen, ist jedoch eine derartige Resonanz-Fluoreszenz, bei der nur einzelne Bandenlinien auftreten, bisher noch nicht beobachtet worden. Daß sie hier auftritt, ist, wenn überhaupt diese Erklärung richtig ist, dadurch zu erklären, daß zur Anregung kein Linienspektrum, sondern ein Bandenspektrum benutzt wird, bei dem eine zufällige Übereinstimmung von Linien mit Einzellinien der Absorptionsbanden des CN wahrscheinlicher ist, als bei Anregung mit einem Linienspektrum. Als anregende Banden kommen nur die im äußersten Ultraviolett gelegenen Stickstoffbanden, die im Nachleuchten zu erwarten sind, in Betracht. Daraus würde folgen, daß der

* Dasselbe wurde mit Methode B. (s. o.) erhalten.

Endzustand der CN-Banden nicht, wie es aus anderen Gründen wahrscheinlich ist (s. Mulliken*), der Normalzustand des CN-Moleküls ist.

Auf jeden Fall kann aber die isolierte Anregung der Rotationsniveaus $m = 4^1/_2$, $7^1/_2$ und $15^1/_2$ nicht bei einem Dreierstoß zwischen zwei N-Atomen und einem CN-Molekül zustande kommen, da bei einem solchen eine so scharfe Resonanz** nicht besteht, wie man schon aus der Intensitätsverteilung in der α-Gruppe erkennt. Zur weiteren Klärung ist eine genauere Untersuchung der Bedingungen, unter denen diese Erscheinung auftritt, auszuführen. Wesentlich scheint dabei die äußerst geringe Konzentration des CN zu sein***, da sonst die Erscheinung durch das Auftreten der gewöhnlichen CN-Banden überdeckt wird.

Bemerkt sei schließlich noch, daß auf der Aufnahme des Nachleuchtens in flüssiger Luft die Glieder mit niedrigstem m ($3^1/_2$ bzw. $5^1/_2$) wesentlich intensiver sind, als die übrigen, während auf den Aufnahmen bei Zimmertemperatur alle Linien etwa gleiche Intensität besitzen, entsprechend der Verlagerung des Maximums in der Verteilung über die verschiedenen Rotationszustände des Anfangzustandes infolge der verschiedenen Temperatur.

d) Bemerkungen über die Natur des Nachleuchtens.

Im Verlauf der obigen Ausführung sind mehrfach Beobachtungen beschrieben und Überlegungen angestellt worden, die sehr zugunsten der Sponerschen Deutung des Nachleuchtens (s. o.) sprechen. Dieselben sollen im folgenden noch einmal kurz zusammengestellt und durch einige Punkte ergänzt werden. Daran anschließend sollen auch die Tatsachen, die gegen diese Deutung und für die Deutung durch metastabile Zustände sprechen, kurz zusammengefaßt werden. Dabei sei zuvor bemerkt, daß von den drei Modifikationen der letzteren Deutung nur die von Bonhoeffer (l. c.) angegebene als heute wohl allein noch ernstlich in Frage kommend, berücksichtigt werden soll. Die Hypothese von Saha und Sur (l. c.) wurde aufgestellt, bevor die Energieniveaus des Stickstoffmoleküls hinreichend bekannt waren und ist schon deshalb heute nicht mehr diskutierbar****; Birge (l. c.) hat seine Annahme später selbst aufgegeben

---

* R. S. Mulliken, Phys. Rev. **28**, 499, 1926.

** Die unmittelbar benachbarten Bandenlinien haben keine verstärkte Intensität.

*** Die Intensität der α-Gruppe und der CN-Banden war meist größenordnungsmäßig verschieden.

**** Dasselbe gilt für einige andere Modifikationen, die hier deshalb nicht weiter erwähnt werden sollen.

und sich der Sponerschen Deutung angeschlossen. Diese beiden Deutungen sind auch schon dadurch widerlegt, daß nach Bonhoeffer die Nachleuchtreaktion zweifellos bi- und nicht monomolekular verläuft*.

Für die Sponersche Deutung spricht also vor allem

1. die Analogie zum Wasserstoff (Wandeffekt, Dauer usw.),

2. das Auftreten der roten und ultraroten Bogenlinien in der erzeugenden Entladung (s. o.),

3. das Fehlen einer Absorption des nachleuchtenden Stickstoffs in dem Gebiet von 2000 bis 8700 Å.-E. [s. Bonhoeffer und Kaminsky (l. c.) und oben],

4. die besondere Auswahl der Banden der ersten positiven Gruppe, die erlaubt, die Dissoziationsspannung des Stickstoffs in naher Übereinstimmung mit dem sich aus der Konvergenzgrenze des Endzustandes (Emission) der Lyman-Birge-Hopfield-Banden ergebenden Wert (s. Sponer**) zu berechnen und im Zusammenhang damit die Tatsache, daß in der roten, gelben und grünen α-Gruppe der Intensitätsabfall nach Violett zu sehr steil ist, während nach Rot zu (kleinere Schwingungsquanten des Anfangszustandes) dieser Abfall bei weitem nicht so rasch erfolgt. Die kurzwellige Grenze bezeichnet die maximale zur Verfügung stehende Energie. Gemäß der Tatsache, daß bei Stößen zweiter Art die in Translationsenergie umgesetzte Energie immer möglichst klein ist, liegt das Intensitätsmaximum nahe dieser Grenze; eine wenn auch schwache Ausdehnung nach Rot ist aber durchaus plausibel.

Die genannten 4 Punkte dürften mit der Deutung durch metastabile Zustände, wie schon gesagt, wenn überhaupt nur schwer vereinbar sein. Gegen die Deutung durch metastabile Zustände spricht ferner

1. daß eine so lange Lebensdauer von metastabilen Zuständen bisher sonst nicht beobachtet wurde,

2. daß die erste positive Gruppe auch dann sehr stark auftritt, wenn kein Nachleuchten trotz geeigneter Wandbeschaffenheit vorhanden ist (geringe Anregung).

Gegen die Sponersche Deutung scheint wesentlich heute nur noch der oben erwähnte Versuch von Bonhoeffer und Kaminsky zu sprechen, daß nämlich eine Erhöhung der Konzentration des normalen molekularen

---

* Siehe auch die Widerlegung von Frl. Sponer, ZS. f. Phys. **34**, 622, 1925.
** H. Sponer, ZS. f. Phys. **41**, 611, 1927.

Stickstoffs keine Erhöhung der Nachleuchtintensität bewirkt, was nach der Dreierstoßhypothese eigentlich zu erwarten ist. Man kann zwar durch Zuhilfenahme ad hoc gemachter Annahmen eine Erklärung hierfür geben, doch ist dies zu hypothetisch, als daß es hier wiedergegeben werden könnte.

Gar nicht zu erklären wäre natürlich auch nach der Sponerschen Deutung das Auftreten der zweiten positiven Gruppe des Stickstoffs, die Ruark, Foote, Rudnick und Chenault (l. c) und Kaplan (l. c.) beobachtet haben wollen. Gegen die Realität dieser Beobachtung sprechen jedoch alle übrigen Untersuchungen (s. o.). Nicht ganz einfach ist nach dieser Deutung schließlich zu erklären, daß Elektronen oder Ionen zerstörend auf das Nachleuchten wirken, wie sich aus der schon von Strutt* gemachten Beobachtung ergibt, daß eine zweite schwächere Entladung das Nachleuchten auslöscht**. Nach der Deutung durch metastabile Zustände ist dies dagegen leicht verständlich (s. Birge***).

Es sei schließlich noch betont, daß eine ganze Reihe von Erscheinungen beim Nachleuchten des Stickstoffs bisher noch nicht, weder mit der einen noch mit der anderen Hypothese befriedigend erklärt worden ist. Erwähnt sei hier nur, daß die maximale Anregungsspannung von Linien, die mit dem aktiven Stickstoff angeregt werden, nicht mit der Dissoziationsspannung übereinzustimmen scheint, aber auch nicht mit der Deutung durch metastabile Zustände ohne weiteres erklärbar ist. Über diese Anregungsspannung bestehen überdies noch einige Widersprüche in der Literatur [s. z. B. Ruark, Foote, Rudnick und Chenault (l. c.) und Okubu und Hamada (l. c.)]; außerdem der oben beschriebene Temperatureffekt u. a. m. Ob einige dieser Erscheinungen durch Zuhilfenahme der Annahme von Willey****, daß aktiver und nachleuchtender Stickstoff nicht dasselbe ist, zu erklären ist, erscheint mir allerdings zweifelhaft†.

---

* R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. London (A) **92**, 438, 1916.

** Dasselbe konnte ich wiederum bestätigen.

*** T. R. Birge, Nature **114**, 642, 1924.

**** E. J. B. Willey, Nature **119**, 924, 1927.

† Anmerkung bei der Korrektur: Da die obigen Ergebnisse sich nicht auf einen speziellen Vorgang beim Zustandekommen des Nachleuchtens beziehen, sondern nur nachweisen, daß N-Atome dabei eine Rolle spielen, sind sie auch mit einer neuen Deutung des Nachleuchtens von Cario und Kaplan vereinbar, deren Kenntnis vor der Veröffentlichung ich einem Vortrage von Herrn Prof. Franck im Göttinger physikalischen Kolloquium verdanke. Auch nach dieser Deutung sind N-Atome für das Nachleuchten notwendig. Es sollen danach aber weiterhin metastabile Moleküle und Atome, die sich bei der Wiedervereinigung der N-Atome bilden, für das Auftreten des Nachleuchtens erforderlich sein.

Der Helmholtz-Gesellschaft danke ich wiederum herzlich für die Überlassung des Spektrokomparators, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Überlassung des großen Steinheilschen Glasspektrographen.

Ferner bin ich der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ihre Unterstützung zu größtem Danke verpflichtet.

Schließlich ist es mir wiederum eine besondere Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. H. Rau für seine stete Anteilnahme und seine dauernde Anregung und Förderung aufs Herzlichste zu danken.

Über den Brechungsindex der Elektronenwellen.

Von **L. Rosenfeld** und **E. E. Witmer*** in Göttingen.

(Eingegangen am 23. Mai 1928.)

Die Entwicklung der experimentellen Forschung wird zusammenfassend dargestellt. An Hand des Beobachtungsmaterials wird die sich aus der Sommerfeldschen Metalltheorie ergebende theoretische Deutung erfolgreich geprüft.

I. Die schönen Versuche von Davisson und Germer[*1*]** über die Richtungsverteilung der an einem Kristall gestreuten Elektronen ließen sich zunächst qualitativ im Sinne der de Broglieschen Theorie als eine Beugung der Elektronenwellen am Kristallgitter deuten. Bei der quantitativen Auswertung der Messungsergebnisse trat aber bekanntlich eine Diskrepanz auf. Aus der de Broglieschen Formel

$$\lambda_V = \frac{h}{mv} \tag{1}$$

(h Plancksche Konstante, m Masse des Elektrons, v Geschwindigkeit) kann man nämlich die Wellenlänge der Elektronen im Vakuum berechnen. Andererseits kann ein (kubisches) Gitter mit der Gitterkonstanten d nur für die Wellenlängen λ_M, die durch eine Formel der Gestalt***

$$\lambda_M = dF(h_1, h_2, h_3) \tag{1a}$$

gegeben sind, Beugungsmaxima der Ordnungen (h_1, h_2, h_3) liefern. Nun stimmen die λ_V mit den λ_M nicht überein, wenn man für d die röntgenspektroskopische Konstante und für v die den beobachteten Beugungsmaxima entsprechenden Geschwindigkeiten nimmt. Setzt man

$$\mu = \frac{\lambda_V}{\lambda_M}, \tag{2}$$

so lautet die Formel (1a)****

$$\lambda_V = \mu dF(h_1, h_2, h_3). \tag{1b}$$

So entstand in bezug auf die Deutung der Versuche eine doppelte Unsicherheit:

---

* Fellow of the National Research Council (U. S. A.) and the International Education Board.

** Die in eckigen Klammern stehenden Zahlen verweisen auf die am Schluß gesammelte Bibliographie.

*** Vgl. etwa A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 225.

**** Wenn μ ein Brechungsindex ist, so hängt im allgemeinen $F(h_1, h_2, h_3)$ von μ ab; unter den Davisson-Germerschen Versuchsbedingungen (Einfallsrichtung normal zur Oberfläche) ist jedoch F von μ unabhängig.

1. Man konnte nicht eindeutig aus den Versuchsresultaten feststellen, ob das Verhältnis

$$\mu = \frac{\lambda_V}{\lambda_M} \tag{2}$$

größer oder kleiner als Eins war. Es waren nämlich zwischen den λ_V und den λ_M zwei Zuordnungen möglich, deren erste $\mu > 1$ lieferte, während die zweite, von Davisson und Germer aus wenig zwingenden Gründen bevorzugte, $\mu < 1$ ergab.

2. Um die Abweichung des Verhältnisses μ vom Werte 1 in irgend einem Sinne überhaupt zu deuten, boten sich von vornherein zwei Erklärungsmöglichkeiten. Da für die Beugung der Elektronenwellen nur wenige Schichten in der Nähe der Oberfläche in Betracht kommen, so ist es denkbar, daß eine Verzerrung dieser Oberflächenschichten die Beugungserscheinungen modifiziert. Die Wellenlänge wäre immer λ_V, die Gitterkonstante aber, die in der Formel (1b) auftritt, wäre gegen die normale Gitterkonstante d im Verhältnis μ senkrecht zur Oberfläche verzerrt. Diese Möglichkeit wurde von Patterson [4] diskutiert; ob dabei μ größer oder kleiner als Eins sein soll, bleibt theoretisch unsicher.

Eine zweite naheliegende Deutung von μ wurde zuerst formal von Eckart [2] eingeführt, dann von Bethe [4] theoretisch näher begründet. Es wird angenommen, daß die Elektronenwellenlänge im Metall wirklich verschieden ist von der Vakuumwellenlänge, daß also μ die Bedeutung eines Brechungsindexes des Metalls für die Elektronenwellen hat. Wenn man in der Tat berücksichtigt, daß im Innern des Metalls ein Potential $-E$ herrscht, so ist die de Broglie sche Wellenlänge λ_M im Metall nicht mehr durch die Formel (1), sondern durch

$$\lambda_M = \frac{h}{\sqrt{2me}\sqrt{V+E}}$$

gegeben, wobei V das der Geschwindigkeit v durch die Formel

$$eV = \frac{mv^2}{2}$$

entsprechende Potential ist; durch Ersetzen von v als Funktion von V wird die Formel (1)

$$\lambda_V = \frac{h}{\sqrt{2me}\sqrt{V}}.$$

Folglich ist nach (2)

$$\mu = \sqrt{1+\frac{E}{V}}. \tag{3}$$

Das Vorzeichen von E kann man aus den experimentellen Daten nur dann schließen, wenn man festgestellt hat, ob μ größer oder kleiner als Eins ist, denn es entspricht $E > 0$ dem Falle $\mu > 1$ bzw. $E < 0$ dem Falle $\mu < 1$. Aber die theoretische Vorstellung der im Potentialfelde E verbleibenden Leitungselektronen deutet auf das positive Vorzeichen hin.

II. Eine von der Davisson-Germerschen wesentlich verschiedene experimentelle Anordnung von G.P. Thomson [6] gab schöne Resultate. Er konnte das Analogon des Debye-Scherrer-Effektes für Elektronenwellen nachweisen, indem er sehr schnelle Kathodenstrahlen durch eine dünne Metallfolie hindurchschoß. Dieser Versuch ist theoretisch deshalb besonders interessant, weil es sich hier um keine Oberflächenerscheinung mehr handelt, so daß ein Befund $\mu \neq 1$ die Hypothese der Gitterverzerrung ohne weiteres ausschaltet. Da aber Thomson nur mit großen Geschwindigkeiten arbeiten konnte, bekam er innerhalb seiner Fehlergrenze $\mu = 1$; infolgedessen liefern seine Messungen keinen Beitrag zur Aufklärung der zweifelhaften Punkte.

Neuerdings haben Davisson und Germer [11] ihren ursprünglichen, geringfügig modifizierten Apparat dazu benutzt, die selektive (reguläre) Reflexion der Elektronenwellen zu beobachten. Bei der Deutung der Resultate erweisen sich leider noch immer zwei Zuordnungen der λ_V zu den λ_M als möglich, welche den Fällen $\mu > 1$ bzw. $\mu < 1$ entsprechen. Obwohl es zu hoffen ist, daß weitere Messungen in dieser Hinsicht eine Entscheidung bringen werden, so läßt doch auch diese Methode die doppelte Streitfrage vorläufig ganz offen.

III. Nun gelang es kürzlich E. Rupp [12], die Thomsonsche Versuchsanordnung so umzugestalten, daß er auch bei verhältnismäßig langsamen Elektronen Debye-Scherrersche Ringe bekommen und das Verhältnis μ unzweideutig bestimmen konnte. Bei allen untersuchten Elementen (einschließlich des von Davisson und Germer untersuchten Nickels) fand er $\mu > 1$. Somit ist mit einem Male die Antwort auf die beiden bisher ungelösten Fragen endgültig angegeben: die etwa vorhandene Verzerrung der Oberflächenschichten kann nur einen innerhalb der Fehlergrenze fallenden Einfluß auf die Erscheinung haben; der Brechungsindex μ ist durch die Formel (3) erklärbar, wobei E einen positiven Wert hat, also, wie es nach der Elektronentheorie sein muß, einer Anziehung bzw. Beschleunigung der Elektronen im Metall entspricht*.

* Dagegen hat Klemperer [7] (vgl. auch [8]) für Isolatoren ein negatives Potential abgeleitet, und zwar von einer viel höheren Größenordnung (etwa

Beim Silber, das sich als besonders günstig erwies, konnte Rupp den Verlauf des Brechungsindexes als Funktion der Geschwindigkeit v bzw. V untersuchen. Es ergab sich für das Gitterpotential E ein nahezu konstanter, von V unabhängiger Wert, wie folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 1. Silber (nach Rupp).

V	μ	E	Fehler
150	1,06	18	± 2
180	1,05	18,5	± 2
220	1,04	18,5	± 2
280	1,03	18,5	± 2
320	1,01	unsicher	

In dieser Tabelle (wie auch in den folgenden) sind V, E und der geschätzte Beobachtungsfehler in Volt angegeben. Der letzte Wert von E (für $V = 320$ Volt) ist wegen der Kleinheit von $\mu^2 - 1$ nicht zuverlässig.

Beim Nickel steht das viel umfangreichere, sich auf einen größeren Geschwindigkeitsbereich erstreckende Material von Davisson und Germer ([*1*] und [*11*]) zur Verfügung. Die in der ersten Arbeit [*1*] von Davisson und Germer enthaltenen Daten wurden von Bethe [*10*] bearbeitet: trotz einiger beträchtlicher Schwankungen findet er insgesamt auch für Nickel eine approximative Konstanz des Gitterpotentials E; die Angaben der zweiten Davisson-Germerschen Arbeit [*11*] haben wir entsprechend umgerechnet; die Resultate fassen wir in Tabelle 2 zusammen.

Tabelle 2. Nickel.

V	μ	E	Beobachter	Bemerkungen
220	1,05	20 ± 5	Rupp	Einzelner Wert
54—370	—	15	Davisson und Germer [*1*]	Mittelwert nach Bethe
[28,1]	[1,15]	[9]	Davisson und Germer [*11*]	Als unsicher angegeben
64	1,14	19,2		
130	1,07	18,9		
216	1,04	17,7		
328	1,02	—		Unsicher
450	1,01	—		
587	1,01	—		

1500 Volt). Dieses Potential dürfte von dem hier besprochenen wesensverschieden sein, etwa von einer Aufladung des Isolators herrühren.

Man sieht, daß die Übereinstimmung zwischen den nach drei verschiedenen Verfahren gewonnenen Werten sehr gut ist; als Gesamtmittelwert wählen wir für Nickel $E = 18$ Volt.

Für verschiedene andere Elemente gibt Rupp noch Einzelwerte des Potentials an; zusammenfassend verfügt man über folgende Werte:

Tabelle 3. Gitterpotentiale.

	Al	Cr	Ni	Cu	Ag	Au	Pb
E	18	20	18	17	18	17	11
Fehler	± 4	± 4	± 5	± 4	± 2	± 3	± 5

Auffallend ist die angenäherte Konstanz des Gitterpotentials für die verschiedenen Elemente.

Aus dieser Übersicht erhellt die große Wichtigkeit der Ruppschen Versuche: indem er die Zweideutigkeiten der früheren Ergebnisse beseitigte und ein wertvolles neues Material angab, bereitete Rupp eine sichere experimentelle Grundlage für die Weiterentwicklung der Theorie, mit der wir uns jetzt beschäftigen wollen.

IV. Nach der Sommerfeldschen Theorie der Metalle* steht das Gitterpotential E in Zusammenhang mit der „roten Grenze“ A des photoelektrischen Effekts (Richardsonschen Koeffizienten). Die Austrittsarbeit A ist nämlich nach dieser Theorie** die Differenz einer „äußeren“ und einer „inneren“ Austrittsarbeit:

$$A = W_a - W_i; \tag{4}$$

dabei ist W_a die Arbeit, die man aufwenden muß, um ein (ruhendes) Elektron aus dem Metall auszuschleudern, also $e E$; W_i ist eine Energiemenge, die von dem Druck des Elektronengases herrührt und den Austritt der Metallelektronen erleichtert; sie wird durch folgende Formel gegeben [bei Sommerfeld Formel (54)]:

$$W_i = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} n^{2/3} \nu^{2/3}. \tag{5}$$

In dieser Formel ist ν die Anzahl der Metallatome pro Volumeneinheit und n die (mittlere) Anzahl von Leitungselektronen pro Metallatom. Wenn N die Loschmidtsche Zahl und a das Atomvolumen (Atomgewicht durch Dichte) des Metalls bezeichnet, so ist

$$\nu = \frac{N}{a}; \tag{6}$$

* A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 1, 1928.

** Diese Verhältnisse sind unabhängig von uns auch von Bethe [*10*] erkannt und verwertet.

was die Zahl n betrifft, so kann man annehmen, daß sie im Bereich der chemischen Wertigkeiten des betreffenden Elements liegt.

Durch Einsetzen von (6) in (5) bekommt man zur Ausrechnung von W_i die Formel

$$W_i = C\, n^{2/3}\, a^{-2/3} \tag{7}$$

mit

$$C = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2}{2m} N^{2/3} = 4{,}138 \cdot 10^{-11}. \tag{8}$$

Wenn W_i in Volt ausgedrückt ist, dann wird der Zahlenwert von C

$$C = 26{,}07. \tag{8a}$$

Mit Hilfe der Formeln (7) und (4) haben wir Tabelle 4 konstruiert. In Spalte 2 und 3 sind die experimentellen Werte von W_a (d. h. in Volt ausgedrückt E) bzw. von a eingetragen. Daraus berechnen wir zunächst (Spalte 4)

$$w_i = C\, a^{-2/3},$$

dann bei geeigneter Wahl der Zahl n (Spalte 5)

$$W_i = n^{2/3}\, w_i \text{ (Spalte 6).}$$

Spalte 7 enthält die durch Subtraktion von Spalte 6 aus Spalte 2 berechneten Werte von A. Schließlich gibt Spalte 8 die Fehlergrenze bei der Bestimmung von E (Tabelle 3).

Wenn man beachtet, daß

$$2^{2/3} = 1{,}587, \qquad 3^{2/3} = 2{,}08, \qquad 4^{2/3} = 2{,}52,$$

so liest man leicht aus der Tabelle ab, daß die eingetragenen Werte von n die einzigen sind, die innerhalb der Meßgenauigkeit die richtige Größenordnung (4 bis 6 Volt) für A liefern und gleichzeitig in den Valenzbereich der entsprechenden Elemente fallen. Dazu bildet allerdings Silber eine Ausnahme, bei dem die kleinste passende Zahl 3 größer als die höchste Valenzzahl ist; diese Anomalie ist aber nicht beunruhigend, wenn man bedenkt, daß die Zahl n eigentlich die Anzahl der Elektronen bedeutet, welche pro Atom an das Metallgitter als Ganzes und nicht an einzelne Atome gebunden sind und daher nicht notwendig mit der chemischen Wertigkeit übereinstimmen muß. Überdies steht Ag an einer zu Cu und Au analogen Stelle im periodischen System*.

* Man könnte auch daran denken, diese große Anzahl der Leitungselektronen beim Silber mit der hohen elektrischen Leitfähigkeit des Silbers in Beziehung zu bringen. Aber das trifft wahrscheinlich nicht zu, wie eine neuere Untersuchung von Houston (ZS. f. Phys. 48, 457, 1928) zeigt: er hat (in einer allerdings ziemlich rohen Näherung) das überraschende Resultat gewonnen, daß die Leitfähigkeit mit zunehmendem n abnimmt.

Tabelle 4.

1	2	3	4	5	6	7	8
Element	W_a	a	w_i	n	W_i	A	Fehler
Al	18	10,1	5,58	3	11,6	6,4	± 4
Cr	20	7,7	6,69	3	13,9	6,1	± 4
Ni	18	6,7	7,33	2	11,7	6,3	± 5
				3	15,3	2,7	
Cu	17	7,1	7,06	2	11,2	5,8	± 4
Ag	18	10,3	5,51	[3]	[11,5]	[6,5]	± 2
Au	17	10,2	5,54	3	11,5	5,5	± 3
Pb	11	18,2	3,77	3	7,8	3,2	± 5
				4	9,5	1,5	

Die Tabelle 4 bringt eine wunderschöne Harmonie zum Ausdruck: man überlege sich, wie viele völlig verschiedene Erscheinungen hier in wechselseitigem Zusammenhang auftreten! Daß aber diese Beziehungen nur unter sehr wesentlicher nnd tiefgreifender Benutzung der Quantenmechanik beherrscht und übersehen werden konnten, ist eine der bedeutendsten und glänzendsten Bestätigungen dieser Theorie.

Herrn Dr. Rupp sind wir für die freundliche Mitteilung seiner Ergebnisse äußerst dankbar.

Literaturverzeichnis.

[1] C. Davisson und L. H. Germer, Phys. Rev. **30**, 705, 1927.
[2] C. Eckart, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 460, 1927.
[3] F. Zwicky, ebenda, S. 518.
[4] A. L. Patterson, Nature **120**, 46, 1927.
[5] H. Bethe, Naturw. **15**, 787, 1927.
[6] G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc. (A) **117**, 600, 1928.
[7] O. Klemperer, ZS. f. Phys. **47**, 417, 1928.
[8] A. Wehnelt, ebenda **48**. 165, 1928. A. Joffé, ebenda S. 737, 1928.
[9] E. E. Witmer und L. Rosenfeld, Naturw. **16**, 149, 1928; ZS. f. Phys. **48**, 530, 1928.
[10] H. Bethe, Naturw. **16**, 333, 1928.
[11] C. Davisson und L. H. Germer, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 317, 1928.
[12] E. Rupp, Ann. d. Phys. **85**, 981, 1928.
[13] A. Tartakowsky, C. R. Acad. Sc. Leningrad, A, Nr. 1, S. 14, 1928.

Göttingen, Institut für theoretische Physik, 13. Mai 1928.

Über den inversen Starkeffekt des zweiten und dritten Gliedes der Na-Hauptserie.

Von **W. Grotrian** in Potsdam.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Mai 1928.)

Der Starkeffekt des zweiten und dritten Gliedes der Na-Hauptserie wird in Absorption untersucht. Es ergibt sich eine quadratisch mit der Feldstärke wachsende Violettverschiebung.

Einleitung. In einer vorhergehenden Mitteilung haben G. Ramsauer und der Verfasser* eine Versuchsanordnung beschrieben, die es gestattet, den inversen Starkeffekt auch an höheren Gliedern der Absorptionsserien zu untersuchen. In der genannten Mitteilung wurden Versuchsergebnisse für das zweite, dritte und vierte Glied der Kaliumhauptserie mitgeteilt. Inzwischen habe ich die Versuche auch auf Natrium ausgedehnt. Für das erste Glied der Na-Hauptserie, die D-Linien, ist der Starkeffekt bereits von Ladenburg** nach der Absorptionsmethode untersucht worden. Ladenburg erhielt eine quadratisch mit Feldstärke wachsende Rotverschiebung, die für die π-Komponenten von D_1 und D_2 bis 160000 Volt/cm 0,025 Å.-E. beträgt. Während sich für die σ-Komponente von D_1 dieselbe Verschiebung ergibt, konnte Ladenburg feststellen, daß die Verschiebung der σ-Komponente von D_2 schätzungsweise nur $^1/_2$ bis $^1/_3$ der der π-Komponente ist. Dies letztere Resultat wurde auf indirektem Wege von Ladenburg und Kopfermann*** durch Untersuchung der anomalen elektrischen Doppelbrechung in der unmittelbaren Nachbarschaft von D_2 bestätigt. Die erhaltenen Resultate konnten von Ladenburg und Kopfermann nach einer von Kramers angegebenen Überlegung mit Hilfe eines Niveauschemas für die Verschiebung bzw. Aufspaltung der Terme im elektrischen Felde gedeutet werden. Dies Niveauschema konnte von Ramsauer und dem Verfasser auch zur Deutung der an den Kaliumlinien erhaltenen Resultate mit Erfolg benutzt werden. Es schien nun von Interesse, auch höhere Glieder der Na-Hauptserie zu untersuchen. Tatsächlich ist es gelungen, den Starkeffekt auch beim zweiten und dritten Gliede dieser Serie zu beobachten.

---

* W. Grotrian und G. Ramsauer, Phys. ZS. **28**, 846, 1927.

** R. Ladenburg, Phys. ZS. **22**, 549, 1921 und ZS. f. Phys. **28**, 51, 1924.

*** R. Ladenburg und H. Kopfermann, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1925, S. 420 und Ann. d. Phys. **78**, 675, 1926.

Versuchsanordnung. Die Versuchsanordnung ist im Prinzip dieselbe geblieben wie früher, so daß wir wegen aller Einzelheiten auf die vorhergehende Mitteilung verweisen können. Eine Änderung ist nur insofern eingetreten, als wir die Dimensionen des Absorptionsrohres und des in ihm angebrachten Systems von zwei eisernen T-Schienen vergrößert haben. Einen Querschnitt durch das neue Rohr unter Angabe der Maße zeigt Fig. 1. Das gegen früher verstärkte Profil der T-Schienen wurde gewählt, um eine noch größere Stabilität des ganzen Systems und damit eine bessere Konstanz des Abstandes der Schienen zu erreichen. Der Abstand schwankte zwar immer noch um einige hundertstel Millimeter längs des Absorptionsweges. Zur Berechnung der Feldstärke wurde der Mittelwert aus den an verschiedenen Stellen gemessenen Abständen eingesetzt. Derselbe betrug bei den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen 1,60 mm, wobei wir den Fehler dieses Mittelwertes auf $\pm$ 0,03 mm oder etwa $\pm$ 2 % schätzen. Bei einem Fehler von $\pm$ 1 % in der Messung der Spannung beträgt demnach der mögliche Fehler in der Bestimmung der Feldstärke maximal $\pm$ 3 %. Das bedeutet gegenüber der früheren Anordnung noch keine wesentlich erhöhte Genauigkeit; eine solche dürfte sich aber auch wohl nur durch eine prinzipielle Umgestaltung der Versuchsanordnung erreichen lassen.

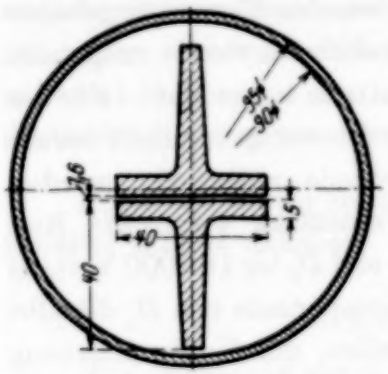


Fig. 1. Querschnitt durch das Absorptionsrohr mit Feldkondensator. (Maße in Millimeter.)

Die Heizung des Absorptionsrohres erfolgte nicht mehr durch einen über das Rohr geschobenen Heraeusofen, sondern durch eine direkt um das Rohr gelegte Heizwicklung, die sich sehr bewährte. Die bei den Versuchen mit Natrium erforderlichen Temperaturen betrugen 280 bis 320° C.

Als Lichtquelle diente wie früher der positive Krater einer Bogenlampe*. Die Intensität des von ihm emittierten kontinuierlichen Spektrums reichte aus, um bei Verwendung des großen Konkavgitters in etwa einer Stunde Belichtungszeit bei 3300 Å.-E., dem Wellenlängenbereich für das zweite Glied der Hauptserie, eine gute Schwärzung der Platten zu geben.

---

* Die für diese Bogenlampe verwendeten verkupferten Graphitstäbe wurden uns auch weiterhin von der Firma Gebr. Siemens & Co. in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

Dagegen wären für das dritte Glied, das bei $\lambda = 2853$ Å.-E. liegt, wesentlich längere Belichtungszeiten erforderlich gewesen, die unbedingt vermieden werden mußten. Denn infolge des Destillationsprozesses von der Mitte des Rohres nach den Enden schlägt sich allmählich das verdampfte Metall an den gekühlten Enden des Rohres auch zwischen den Schienen nieder. Sobald sich hier Tropfen gebildet haben, gehen Funken zwischen diesen schon bei kleinen Spannungen über und es lassen sich dann keine hohen Feldstärken mehr zwischen den Schienen aufrechterhalten. Um auch für das dritte Glied der Serie mit Expositionszeiten von etwa einer Stunde auszukommen, haben wir uns den Umstand zunutze gemacht, daß das dritte Glied der Na-Hauptserie, die beiden Linien $\lambda = 2852{,}851$ und

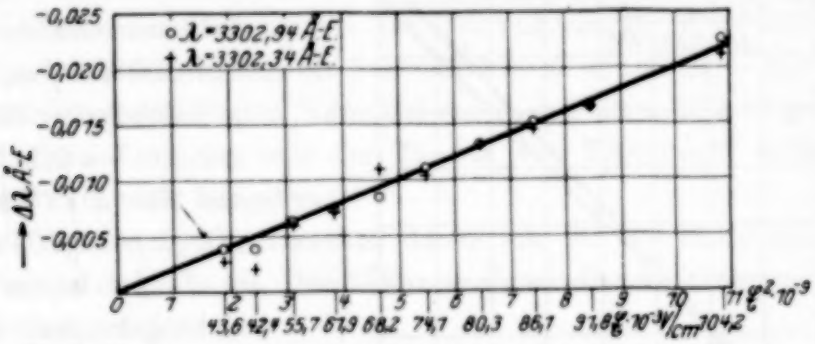


Fig. 2. Violettverschiebung in Abhängigkeit vom Quadrat der Feldstärke für das zweite Glied der Na-Hauptserie.

2853,038, dicht neben der bekannten starken Linie $\lambda = 2852{,}11$ ($\nu = 1S - 2P$) des Magnesiumbogenspektrums liegen. Diese Linie zeigt in einem Luftbogen bei Anwesenheit von viel Magnesium eine beiderseitige starke Verbreiterung, die sich über mehrere Å.-E. erstreckt. Die langwellige Seite dieser stark verbreiterten Mg-Linie haben wir als kontinuierlichen Hintergrund für die Absorptionslinien verwendet. Als Kathode des Lichtbogens wurde eine durchbohrte Kohle verwendet mit einem Docht aus metallischem Magnesium. In dieser Lichtquelle ist die Mg-Linie zwar stark selbstumgekehrt; es ließ sich aber leicht erreichen, daß die Selbstumkehr nicht bis zu den Na-Linien reichte.

Die Aufnahmen wurden durchweg in der lichtstarken zweiten Ordnung des Konkavgitters gemacht. Die Dispersion betrug bei $\lambda = 3303$ Å.-E. 1,22 Å.-E./mm, bei $\lambda = 2853$ Å.-E. 1,11 Å.-E./mm.

Versuchsergebnisse. Sowohl für das zweite wie auch für das dritte Glied der Na-Hauptserie ergeben sich Violettverschiebungen. Diese Verschiebungen sind in Fig. 2 und 3 in Abhängigkeit vom Quadrat der Feldstärke $\mathfrak{E}$ aufgetragen. Auf der Abszissenachse sind auch die Werte

der Feldstärke selbst, die den Meßpunkten entsprechen, angegeben. Wie man sieht, ist die Violettverschiebung bis zu den größten von uns erreichten Feldstärken dem Quadrat der Feldstärke proportional. Für das zweite Glied der Hauptserie läßt sich innerhalb der erreichten Genauigkeitsgrenzen kein Unterschied in der Verschiebung der beiden Komponenten des Dubletts feststellen. Für beide beträgt die Verschiebung bei 100000 Volt/cm $\Delta\lambda = -0{,}020$ Å.-E. Für das dritte Glied ergibt sich dagegen ein wohl einwandfrei festgestellter Unterschied in der Verschiebung der beiden Dublettkomponenten, und zwar wird die kurzwellige Komponente etwas stärker verschoben wie die langwellige. Extrapoliert man die erhaltenen Graden bis zu 100000 Volt/cm, so ergibt sich für $\lambda = 2852{,}851$ $\Delta\lambda = -0{,}215$ Å.-E. und für $\lambda = 2853{,}038$ $\Delta\lambda = -0{,}202$ Å.-E.

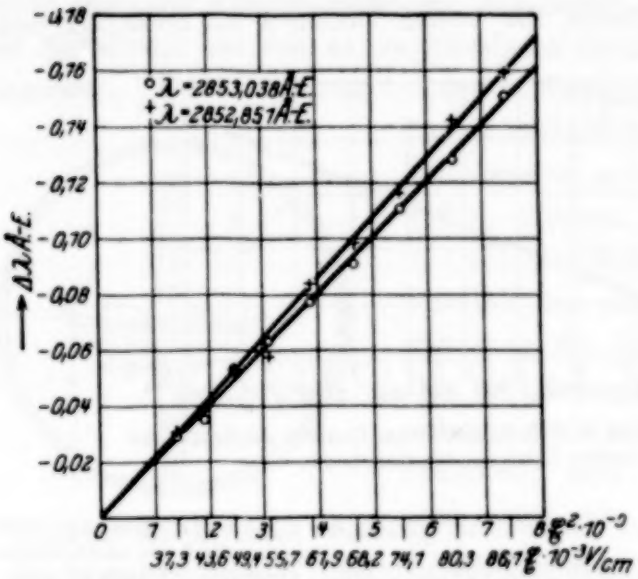


Fig. 3. Violettverschiebung in Abhängigkeit vom Quadrat der Feldstärke für das dritte Glied der Na-Hauptserie.

Leider ist es bisher nicht gelungen, die betreffenden Linien auch im polarisierten Lichte zu untersuchen, weil sich das Feld während der dazu erforderlichen Expositionszeit von mindestens zwei Stunden nicht aufrecht erhalten ließ. In Analogie zu dem eingangs erwähnten Befund von Ladenburg bei den *D*-Linien wäre zu erwarten, daß sich die kurzwellige Linie jedes Dubletts im elektrischen Felde in zwei Komponenten aufspaltet, von denen die stärker verschobene im wesentlichen π-polarisiert und die weniger verschobene vollständig σ-polarisiert sein sollte. Wenn die Verschiebung dieser σ-Komponente etwa $^1/_2$ oder $^1/_3$ der Verschiebung der π-Komponente betrüge und ihre Intensität nicht verschwindend klein gegenüber der der π-Komponente wäre, so hätten wir diese σ-Komponente zum mindesten bei der Linie $\lambda = 2852{,}851$ Å.-E. auch im unpolarisierten Lichte finden müssen. Tatsächlich zeigen unsere Aufnahmen aber keine Spur dieser Komponente, so daß wir zu dem Schluß kommen, daß dieselbe entweder mit der π-Komponente so nahe zusammenfällt, daß

sie sich von dieser nicht trennen läßt, oder daß ihre Intensität so gering ist, daß sie sich aus diesem Grunde der Beobachtung entzieht.

Vergleich mit der Theorie. Die von uns gemessenen Starkeffektverschiebungen lassen sich vergleichen mit den Werten, die die Beckersche* Theorie zu berechnen gestattet. Bekanntlich ergibt sich für die D-Linien eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie. Qualitativ gibt die Beckersche Theorie auch für das zweite und dritte Glied der Hauptserie richtige Resultate, indem sie das Umspringen des Starkeffektes von der bei den D-Linien vorhandenen Rotverschiebung in die Violettverschiebung der höheren Hauptserienglieder richtig voraussagt. Quantitativ ist aber die Übereinstimmung nicht so gut wie bei den D-Linien. Aus der Beckerschen Theorie berechnet sich die Violettverschiebung bei 100000 Volt/cm für $\lambda = 3303$ Å.-E. zu $\Delta\lambda = -0{,}039$ Å.-E. und für $\lambda = 2853$ Å.-E. zu $\Delta\lambda = -0{,}36$ Å.-E. Die tatsächlich beobachteten Verschiebungen sind etwa halb so groß.

Auf einen Vergleich mit der Theorie von Thomas** wollen wir an dieser Stelle nicht eingehen.

Dem Elektrophysik-Ausschuß danke ich für die Bewilligung von Geldmitteln, durch die die Durchführung dieser Untersuchungen wesentlich gefördert wurde.

Potsdam, Astrophysikalisches Observatorium, Mai 1928.

---

* R. Becker, ZS. f. Phys. **9**, 332, 1922.

** W. Thomas, ZS. f. Phys. **34**, 586, 1925.

Eine statistische Berechnung der M-Röntgenterme.

Von **F. Rasetti** in Rom.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. Mai 1928.)

Durch Anwendung seiner Theorie der Gasentartung auf die Elektronen im Atom hat neulich E. Fermi gezeigt, wie man einen statistischen Wert für das elektrische Potential im Innern des Atoms gewinnen kann. Die Kenntnis dieses Potentials erlaubt, die Energie der Quantenzustände eines Elektrons im Atom auszuwerten. In der vorliegenden Arbeit werden die M-Röntgenterme berechnet; die erhaltenen Werte stimmen mit den empirischen sehr gut überein.

E. Fermi* hat durch statistische Betrachtungen folgenden Wert für das elektrische Potential im Atom als Funktion der Entfernung vom Kern angegeben:

$$\frac{Ze}{r}\varphi\left(\frac{r}{\mu}\right), \tag{1}$$

wo μ die Konstante

$$\mu = \frac{3^{2/3}\,h^2}{2^{13/3}\,\pi^{4/3}\,m\,e^2\,Z^{1/3}}$$

bedeutet, und $\varphi(x)$ eine Funktion ist (Lösung der Differentialgleichung $\varphi'' = \varphi^{3/2}/\sqrt{x}$), wovon Fermi eine numerische Tabelle angibt.

Natürlich kann dieser Ausdruck seines statistischen Ursprungs wegen nur angenähert den Verlauf des Potentials im periodischen System der Elemente wiedergeben. In Wirklichkeit werden sich unregelmäßige, von den Besonderheiten des elektronischen Baues abhängige Änderungen überlagern, denen die statistische Theorie nicht Rechnung tragen kann.

Als Folgerung dieser Tatsache müssen wir erwarten, daß jene Atomeigenschaften von der Fermischen Theorie gut wiedergegeben werden, welche stetige Funktionen der Atomzahl Z sind. Unter solchen sind die Röntgenterme am wichtigsten; in dieser Arbeit wollen wir, durch Anwendung der Wellenmechanik, die M_3-Terme auswerten.

Betrachten wir in einem Atom mit der Atomzahl Z ein gewisses Elektron, dessen Quantenzustände wir bestimmen wollen. Es ist leicht zu sehen, daß seine potentielle Energie gemäß (1) in der folgenden Form geschrieben werden kann

$$V = -\frac{e^2}{r}\left[1 + (Z-1)\,\varphi\left(\frac{r}{\mu}\right)\right]. \tag{2}$$

* E. Fermi, ZS. f. Phys. **48**, 73, 1928.

Dieser Wert von V muß in die Schrödingersche Wellengleichung

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0 \tag{3}$$

eingetragen werden.

Da V nur von r abhängt, werden die Eigenfunktionen der Differentialgleichung (3) für den von ϑ und φ abhängigen Teil Kugelfunktionen wie beim Wasserstoffatom; nur die Abhängigkeit von r wird verschieden sein. Da wir den analytischen Ausdruck der Funktion $\varphi(x)$ nicht kennen, müssen wir natürlich die Eigenwerte numerisch auffinden.

Die von mir benutzte Methode ist die folgende. Beachten wir, daß die dem 3_2-Zustand entsprechende Eigenfunktion, für ein wasserstoffähnliches Atom, von r wie $r^2 e^{-\alpha r}$ abhängt. ψ ist Null für $r = 0$, wächst bis zu einem ziemlich scharfen Maximum und verschwindet für $r = \infty$. Diese Gestalt der Eigenfunktion wird qualitativ auch in unserem Falle beibehalten; wenn wir also einen angenäherten Ausdruck für das Potential finden, welcher das wirkliche Potential in den Gebieten gut approximiert, wo $r^2\psi^2(r)$ sein Maximum hat, werden wir eine gute erste Näherung bekommen.

Als Ersatzpotential wählen wir

$$V' = -\frac{Z^* e^2}{r} - \frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\lambda}{r^2} - V_0. \tag{4}$$

Für dieses Potential sind der dem 3_2-Zustand entsprechende Eigenwert und die Eigenfunktion (für den von r abhängigen Teil)

$$E = -\frac{R h Z^{*2}}{\frac{13}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{25 - 4\lambda} - \lambda} - V_0, \quad \omega = \frac{16\pi^2 m Z^* e^2}{h^2\left(\sqrt{25 - 4\lambda} + 1\right)}, \tag{5}$$

$$\psi(r) = r^{\frac{\sqrt{25-4\lambda}-1}{2}} e^{-\frac{\omega}{2}r}. \tag{6}$$

Jetzt wollen wir die drei Konstanten λ, Z^* und V_0 in solcher Weise bestimmen, daß im Punkte r_0, wo $r^2\psi^2(r)$ sein Maximum hat, V und V', und ihre ersten und zweiten Ableitungen übereinstimmen.

Setzen wir $r = \mu x$, wo μ für $Z - 1$ berechnet werden soll, dann bekommen wir die folgenden vier Gleichungen:

$$\lambda = \left(\frac{9\pi^2}{128}\right)^{1/3}(Z-1)^{2/3} x_0^3 \varphi''(x_0),$$

$$\frac{Z^*}{Z-1} = \varphi(x_0) - x_0\varphi'(x_0) - x_0^2\varphi''(x_0),$$

$$x_0 = \left(\frac{2}{9\pi^2}\right)^{1/3}\frac{(Z-1)^{1/3}}{Z^*}\left(\sqrt{25 - 4\lambda} + 1\right)^2,$$

$$\frac{Z^* - (Z-1)\varphi(x_0)}{x_0} + \left(\frac{16}{9\pi^2}\right)^{1/3}(Z-1)^{1/3}\frac{\lambda}{x_0^2} + \left(\frac{9\pi^2}{1024}\right)^{\frac{1}{3}}\frac{1}{(Z-1)^{1/3}}\frac{V_0}{Rh} = 0,$$

wodurch λ, Z^*, V_0 und x_0 bestimmt werden müssen. Durch graphische Darstellung der Funktionen $x^3\varphi''$ und $\varphi - x\varphi' - x^3\varphi''$ konnte ich die Lösung für bestimmte Werte von Z leicht auffinden. Dadurch wird die Energie vermittelst Formel (5) bestimmt, dies gibt eine erste Näherung für den gesuchten Termwert.

Eine zweite Näherung bekommt man durch Anwendung der Störungstheorie. Als Störungsfunktion ist in unserem Falle $V - V'$ einzusetzen; dann erhält man als Korrektion zum gefundenen Eigenwert (2):

$$\Delta E = \frac{\int_0^\infty (V - V')\,\psi^2(x)\,x^2\,dx}{\int_0^\infty \psi^2(x)\,x^2\,dx}.$$

Diese Korrektion ergibt sich jedoch als sehr klein.

Wenn wir z. B. den M_{33}-Term genau erhalten wollen, müssen wir dem so gefundenen Eigenwert noch eine kleine Korrektion hinzufügen, um der Relativität und dem Eigenmoment des Elektrons Rechnung zu tragen. Diese beträgt, wie man leicht einsieht, die Hälfte der Aufspaltung des $M_{32} - M_{33}$-Dubletts.

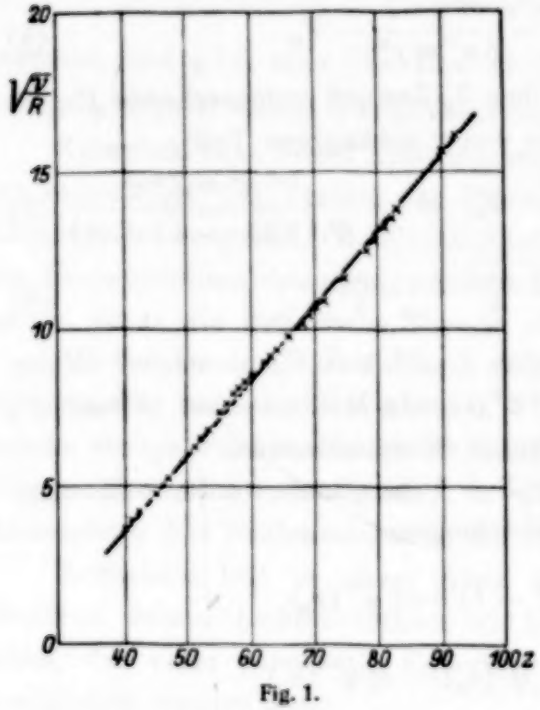


Fig. 1.

Die numerischen Rechnungen wurden für Silber ($Z = 47$), Gadolinium ($Z = 64$) und Uran ($Z = 92$) durchgeführt. Schon die aus der Formel (5) erhaltenen Eigenwerte stimmten mit den empirischen gut überein; ich habe jedoch auch die störungstheoretische Korrektion ΔE berechnet, wodurch die Differenz noch kleiner wird.

Dies beleuchtet am besten ein Diagramm, wo als Abszissen die Atomzahlen, als Ordinaten die Quadratwurzeln der M_{33}-Terme eingetragen wurden. Die Kreuze bezeichnen die experimentellen Werte, die den drei theoretisch berechneten Termen entsprechenden Punkte liegen auf der

gezeichneten Gerade; man sieht, daß die Kreuze von dieser nur sehr wenig abweichen. Und das ist um so mehr bemerkenswert, als die Abschirmung für diese M-Terme sehr groß ist; z. B für $Z = 92$ würde der M-Term ohne Abschirmung $-\frac{E}{Rh} = \frac{92^2}{3^2} = 940$ sein, während der wirkliche Wert 261, der theoretische 259 ist.

Dies Resultat soll als eine sehr befriedigende Prüfung der Richtigkeit des Fermischen Potentials im Innern des Atoms angesehen werden.

Rom, Physikalisches Institut der Universität.

Statistische Berechnung der Rydbergkorrektionen der s-Terme.

Von **E. Fermi** in Rom.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. Mai 1928.)

In einer früheren Note wurde das elektrische Potential im Innern eines schweren Atoms als Funktion der Entfernung vom Kerne statistisch bestimmt. In der vorliegenden Arbeit wird der abgeleitete Ausdruck des Potentials auf die Berechnung der Rydbergkorrektionen der *s*-Terme als Funktion der Atomnummer angewendet. Die Übereinstimmung mit der Erfahrung ist befriedigend.

Neulich hat der Verfasser* gezeigt, wie man die Elektronen eines Atoms als eine Atmosphäre eines vollständig entarteten Elektronengases betrachten kann, dessen Gleichgewicht unter der Anziehung nach dem Kern und der Abstoßung der Elektronen voneinander mit einer statistischen Methode berechnet werden kann. In I. wurde gezeigt, wie man mit dieser Methode das elektrische Potential als Funktion der Entfernung vom Kerne bestimmen kann.

Wir werden in vorliegender Arbeit zeigen, wie man dies Resultat auf die Berechnung der Terme eines beliebigen Atoms anwenden kann, und zwar werden wir die Rydbergkorrektionen der *s*-Terme berechnen. Natürlich kann man mit einer statistischen Methode nur den allgemeinen Verlauf der Rydbergkorrektionen als Funktion der Atomnummer bekommen, und nicht die feineren Unterschiede von einem Atom zu einem anderen. Der allgemeine Verlauf wird aber, wie sich zeigen wird, ganz getreu wiedergegeben.

Sei also ein Atom mit der Atomnummer Z gegeben; von seinen Z Elektronen wollen wir das Leuchtelektron getrennt betrachten; die übrigen $Z-1$ werden aber als eine Atmosphäre statistisch behandelt werden.

Aus den Ergebnissen der Note I. entnehmen wir, daß das elektrische Potential in der Entfernung r vom Kern für ein Atom mit der Atomnummer $Z-1$

$$\frac{(Z-1)\,e}{r}\,\varphi\left(\frac{r}{\mu}\right) \tag{1}$$

ist.

Um vom Atom mit der Atomnummer $Z-1$ zum Atom mit der Atomnummer Z überzugehen, muß man die Ladung des Kernes um eine

* ZS. f. Phys. **48**, 73, 1928, im folgenden als I. zitiert.

Elementarladung vermehren und ein Elektron hinzufügen. Man sieht dann, daß die potentielle Energie $V(r)$ des hinzugefügten Elektrons in erster Näherung als Summe der vom Potential (1) herrührenden Energie

$$-\frac{(Z-1)e^2}{r}\varphi\left(\frac{r}{\mu}\right)$$

und der Energie

$$-\frac{e^2}{r},$$

welche von der zum Kerne zugefügten Ladung herrührt, gesetzt werden kann. Man hat also

$$V(r) = -\frac{e^2}{r}\left\{1 + (Z-1)\varphi\left(\frac{r}{\mu}\right)\right\}. \tag{2}$$

Für μ muß man natürlich den in Formel (9) der Note I. gegebenen Ausdruck einsetzen, wo man jedoch statt Z, $Z-1$ zu schreiben hat.

Durch den Ausdruck (2) der potentiellen Energie des Leuchtelektrons. können wir ohne weiteres die Energieniveaus seiner Quantenzustände berechnen. Wir werden als Beispiel die Rydbergkorrektionen der s-Terme mittels der Schrödingerschen Wellengleichung auswerten. In einer anderen Arbeit hat Rasetti die M_3-Terme des Röntgenspektrums in bester Übereinstimmung mit der Erfahrung erhalten*.

Die Wellengleichung für die s-Terme lautet bekanntlich

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\psi}{dr} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left\{E - V(r)\right\}\psi = 0. \tag{3}$$

Setzt man in dieser Gleichung

$$\left.\begin{aligned} r &= \frac{h^2}{8\pi^2 m e^2}x, \qquad \gamma = \frac{h^2}{8\pi^2 m e^2 \mu} = \left(\frac{16(Z-1)}{9\pi^2}\right)^{1/3}, \\ -\eta &= \frac{h^2}{8\pi^2 m e^4}E, \qquad\qquad z = \psi x, \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

so bekommt man

$$z'' + z\left[-\eta + \frac{1}{x}\left\{1 + (Z-1)\varphi(\gamma x)\right\}\right] = 0. \tag{5}$$

Eine Eigenfunktion wird durch eine Lösung von (5) bestimmt, die für $x \geqq 0$ endlich und stetig ist, und für $x = 0$ verschwindet (da $\psi = \frac{z}{x}$ endlich bleiben muß). Der zugehörige Eigenwert η bestimmt das Energieniveau, und die Anzahl der Nullstellen der Funktion z gibt die Quantenzahl n des Termes an.

* F. Rasetti, ZS. f. Phys. **49**, 546, 1928.

Zur Bestimmung der Rydbergkorrektion werden wir die Lösung von (5), die $\eta = 0$, d. h. $n = \infty$, entspricht, also die Lösung der Gleichung

$$z'' + \frac{z}{x}\left\{1 + (Z-1)\,\varphi(\gamma x)\right\} = 0 \tag{6}$$

mit der Lösung der entsprechenden Gleichung für das Wasserstoffatom $(Z-1)$

$$z'' + \frac{z}{x} = 0 \tag{7}$$

vergleichen. Da für großes x, $\varphi(\gamma x)$ verschwindet, werden für großes x die Gleichungen (6) und (7) einander gleich. Die beiden Lösungen werden also für großes x dieselbe Frequenz der Nullstellen haben.

Wenn wir nun annehmen, daß die n-te Nullstelle der Lösung der Gleichung (6) mit der n-ten der Lösung von Gleichung (7) übereinstimmt, dann ist der Unterschied der Quantenzahlen der beiden Lösungen, also die Rydbergkorrektion, gleich der Differenz der Zahl der Nullstellen, d. h.

$$\alpha = n - n'. \tag{8}$$

Wenn die n-te und die n'-te Nullstellen nicht genau übereinstimmen, kann man immer die Rydbergkorrektionen nach einem Interpolationsverfahren auswerten.

Nun ist bekanntlich die Lösung von (7) die folgende:

$$z = x J_1(2\sqrt{x}), \tag{9}$$

wo J_1 die Besselsche Funktion erster Ordnung darstellt.

Wir brauchen also nur die Nullstellen der Lösung von (6) zu finden, die für $x = 0$ verschwindet. Wir müssen zwei verschiedene Methoden zur Bestimmung der ersten Nullstelle und der übrigen benutzen, da Gleichung (6) bei $x = 0$ eine singuläre Stelle hat.

Nun sieht man aus der in I. mitgeteilten Tabelle von $\varphi(x)$, daß man für $\gamma x < 0{,}3$ mit einem sehr kleinen Fehler

$$\varphi(\gamma x) = 1 - \gamma x$$

setzen kann. Gleichung (6) wird also in diesem Intervall

$$z'' + \frac{z}{x}\left\{Z - (Z-1)\,\gamma x\right\} = 0. \tag{10}$$

Die bei $x = 0$ verschwindende Lösung dieser Gleichung ist

$$z = e^{-\sqrt{\gamma(Z-1)}\,x}\left[x + \frac{2\sqrt{\gamma(Z-1)} - Z}{1!\,2!}x^2 + \frac{(2\sqrt{\gamma(Z-1)} - Z)\,(2.2\sqrt{\gamma(Z-1)} - Z)}{2!\,3!}x^3 + \cdots\right]. \tag{11}$$

Aus diesem rasch konvergierenden Ausdruck kann man die erste Nullstelle x_1 entnehmen.

Um die übrigen Nullstellen zu bestimmen, machen wir die folgende von Wentzel* benutzte Transformation

$$z = e^{i\int y\,dx},$$

wodurch die Gleichung (6) in die Riccatische Gleichung

$$iy' = y^2 - f^2(x) \tag{12}$$

übergeht, wo gesetzt wurde

$$f^2(x) = \frac{1}{x}\left\{1 + (Z-1)\,\varphi(\gamma x)\right\}. \tag{13}$$

Man kann Gleichung (12) durch das von Wentzel angegebene Näherungsverfahren lösen, und man findet

$$y = \pm f + \frac{i}{2}\frac{f'}{f} \pm \left(\frac{3}{8}\frac{f'^2}{f^3} - \frac{1}{4}\frac{f''}{f^2}\right) + \cdots$$

z ist also eine lineare Kombination der beiden Fundamentallösungen; die in der Form geschrieben werden kann:

$$z = A f^{-1/2} \sin\left\{\int\left[f + \frac{3}{8}\frac{f'^2}{f^3} - \frac{1}{4}\frac{f''}{f^2}\right]dx + \beta\right\},$$

wo A und β Konstante darstellen.

Da nun $z(x_1) = 0$, können wir $\beta = 0$ und als untere Grenze des Integrals x_1 setzen. Die n-te Nullstelle x_n wird also dem Werte $(n-1)\pi$ des Integrals entsprechen; wir finden also

$$(n-1)\pi = \int_{x_1}^{x_n}\left[f + \frac{3}{8}\frac{f'^2}{f^3} - \frac{1}{4}\frac{f''}{f^2}\right]dx =$$

$$= \int_{x_1}^{x_n} f\,dx - \frac{1}{8}\int_{x_1}^{x_n}\frac{f'^2}{f^3}\,dx + \frac{1}{4}\frac{f'(x_1)}{f^2(x_1)} - \frac{1}{4}\frac{f'(x_n)}{f^2(x_n)}. \tag{14}$$

Aus dieser Gleichung kann man die n-te Nullstelle x_n bekommen.

Da die Funktion f durch $\varphi(\gamma x)$ definiert ist, dessen analytischer Ausdruck unbekannt ist, muß man die Quadraturen numerisch auswerten.

Als Beispiel werden wir die Berechnung für den Fall $Z = 55$ (Cäsium) kurz andeuten. Aus (11) entnimmt man zuerst, daß in diesem Falle die erste Nullstelle

$$x_1 = 0{,}070$$

* ZS. f. Phys. **38**, 518, 1926.

ist. Man findet dann aus (14) als siebente Nullstelle

$$x_7 = 23{,}4.$$

Man sieht also, daß $2\sqrt{x_7} = 9{,}86$ in der Nähe der dritten Nullstelle $\xi_3 = 10{,}17$ der Besselschen Funktion $J_1(\xi)$ liegt [vgl. Gleichung (9)]. Die Rydbergkorrektion liegt also in der Nähe von $7 - 3 = 4$; nach einem Interpolationsverfahren findet man genauer $\alpha = 4{,}16$.

Der Vergleich zwischen Theorie und Erfahrung ist in der Fig. 1 dargestellt. Als Abszissen wurden die Atomzahlen, als Koordinaten die Rydbergkorrektionen eingetragen. Die Kurve gibt die theoretischen

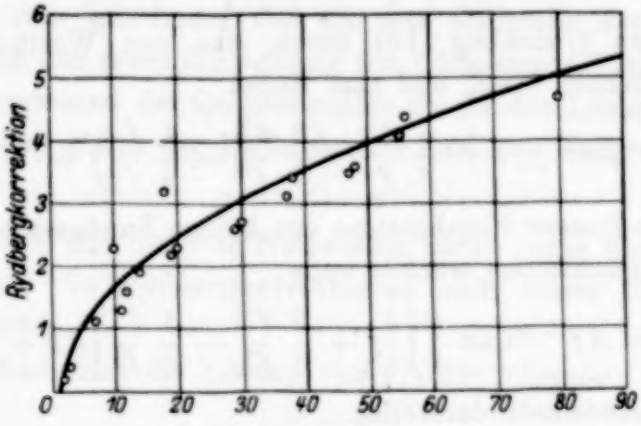


Fig. 1.

die Punkte die empirischen Werte der Rydbergkorrektionen an. Für die Atome, die mehr als eine s-Termreihenfolge haben, wurde ein Mittelwert genommen.

Man sieht, daß die empirischen Rydbergkorrektionen von Z ziemlich unregelmäßig abhängen, wie es zu erwarten war, da es sich um optische Spektren handelt. Es liegt in der Natur unserer Theorie, daß sie diese Unregelmäßigkeiten nicht wiedergeben kann; man sieht jedoch, daß die theoretische Kurve den allgemeinen Verlauf der Rydbergkorrektion in befriedigender Weise darstellt.

Die allgemeine Übereinstimmung erscheint noch besser, wenn man bedenkt, daß die experimentellen Werte fast nur für Metalle vorliegen; und man hat Grund zu der Vermutung, daß die anderen Elemente Punkte geben würden, die oberhalb der Kurve liegen, wie man am Beispiel der beiden Edelgase Neon und Argon sehen kann.

Rom, Physikalisches Institut der Universität, Mai 1928.

Über die Gesamtstrahlung der Metalle.

Von **A. L. Helfgott** in Leningrad.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Mai 1928.)

Es wird ein auf empirischem Wege gefundenes Gesetz für die Gesamtstrahlung der Metalle mitgeteilt, welches nicht, wie das bisher bekannte Lummersche, bei höheren Temperaturen zu Widersprüchen führt, und welches dieses als erste Annäherung in sich erhält. Im zweiten Teil werden einige Folgerungen aus diesem Gesetz gezogen, und im dritten Teil wird versucht, dem Gesetz eine theoretische Bedeutung zuzuschreiben, bzw. es aus eingeführten Hypothesen abzuleiten.

I.

Während die Strahlung des schwarzen Körpers seit seiner Einführung durch Gustav Kirchhoff ohne Unterbrechung den Gegenstand tiefgehender Untersuchungen bildete und unter anderen durch Max Planck zur Aufstellung der Quantentheorie führte, wurde dem Studium der Wärmestrahlung der realen physikalischen Körper weniger Aufmerksamkeit gewidmet. Unsere diesbezüglichen Kenntnisse beschränken sich auf wenige Sätze, welchen aber sämtlich, mit Ausnahme des Kirchhoffschen Gesetzes, keine allgemeine Gültigkeit zukommt. In vorliegender Arbeit soll zu diesem Problem ein Beitrag geliefert werden, welcher vielleicht zu einer Belebung auf diesem wichtigen Felde physikalischer Forschung führen wird, indem hier wieder einmal prinzipielle Gesichtspunkte eingeführt werden.

O. Lummer hat festgestellt, daß die Gesamtstrahlung der Metalle E_m einem dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz ähnlichen Gesetz gehorcht:

$$E_m = \sigma_m T^n. \tag{1}$$

σ_m und n sind Konstanten, wobei n immer größer als $\frac{1}{4}$ ist und in der Nähe von 5 liegt. Die Gleichung (1) wollen wir im folgenden das Lummersche Gesetz nennen. Nun hat Lummer selbst hervorgehoben, daß diesem Gesetz keine allgemeine Gültigkeit zukommen kann, da es zu der unmöglichen Folgerung führt, daß von einer gewissen Temperatur an, die Gesamtstrahlung des Metalls höher würde als die des gleichtemperierten schwarzen Körpers. Das Lummersche Gesetz kann also nur ein Annäherungsgesetz sein, welches für ein beschränktes Temperaturgebiet gültig ist. Es ist von vornherein zu erwarten, daß die Abweichungen davon um so größer werden, auf je höhere Temperatur-

gebiete man die Messungen ausdehnt. Darum ist das Wolframmetall wegen seines hohen Schmelzpunktes und geringer Verdampfung ein ausgezeichnetes Objekt, um diese Abweichungen zu studieren und aus denselben womöglich ein widerspruchsloses Gesetz abzuleiten.

Veranlassung zu dieser Untersuchung gab eben die Berechnung von n und σ_m aus einer Meßreihe am Wolframmetall von Worthing und Forsythe*.

Die Tabelle 1a gibt die Originalzahlen der genannten Autoren, wobei zum Vergleich in der Spalte 3 auch die Strahlung des schwarzen Körpers hinzugefügt ist. Außerdem sind dort die aus diesen Werten berechneten n und σ_m aufgeführt. Die σ_m-Werte sind einmal für jedes n und dann für den Mittelwert von n besonders ausgerechnet. Man ersieht

Tabelle 1a.

1	2	3	4	5	6	7
T ° K	E_m Watt/cm²	E_s Watt/cm²	n		σ_m für n aus Spalte 5	$10^{15}\,\sigma_m$ für $n = 4{,}90$
			$T_1 - T_2$	T		
1000	0,57	5,72		5,96	$7{,}519 \cdot 10^{-19}$	1,137
1500	5,61	29,0	5,66	5,36	$5{,}339 \cdot 10^{-17}$	1,543
2000	24,2	91,5	5,06	4,91	$1{,}499 \cdot 10^{-15}$	1,617
2500	69,8	223	4,75	4,67	$9{,}451 \cdot 10^{-15}$	1,563
3000	161	463	4,59	4,52	$3{,}092 \cdot 10^{-14}$	1,476
3500	317	858	4,44	4,36	$1{,}119 \cdot 10^{-13}$	1,365
			Mittel: 4,90			$1{,}511 \cdot 10^{-15}$

aus diesen Zahlen, daß n nicht konstant, sondern eine Funktion der Temperatur ist. Trotz alledem kann man doch die Gesamtstrahlung des Wolframmetalls in dem Temperaturintervall der Messungen einigermaßen durch das Lummersche Gesetz darstellen, wenn man mit dem Mittelwert von n rechnet. Dies drückt sich darin aus, daß σ_m für $n = 4{,}9$ beinahe konstant ist. Hiernach könnte man die Gesamtstrahlung des Wolframmetalls nach dem Lummerschen Gesetz durch die Gleichung

$$E_m = 1{,}511 \cdot 10^{-15}\, T^{4{,}9}\ \text{Watt} \cdot \text{cm}^{-2} \qquad (2)$$

ausdrücken. Doch zeigt sich, abgesehen von den ersten zwei Werten, daß auch σ_m einen deutlichen Gang mit der Temperatur hat. Besonders bemerkenswert ist, daß sowohl n, als bei festgehaltenem n auch σ_m mit der Temperatur fällt. Dies kann nicht von irgendwelchen Versuchs-

* Phys. Rev. **18**, 144, 1921. Bekannt ist mir die Arbeit nur aus einem kurzen Auszug aus „Licht und Lampe" 1923, Nr. 20, S. 453.

fehlern herrühren, sondern liegt in der Natur der Sache, indem, wenn es anders wäre, die Strahlung des Metalls den schwarzen Körper überholen würde. Hierin drückt sich die wohlbekannte Tatsache aus, daß mit steigender Temperatur die Strahlung jedes Körpers sich der des schwarzen Körpers nähert. Ein richtiges Gesetz muß also diese Eigentümlichkeit zum Ausdruck bringen.

Ich habe mir nun zur Aufgabe gestellt, aus den Versuchsdaten ein Gesetz für die Gesamtstrahlung abzuleiten, welches mit den angeführten Tatsachen rechnet. Dazu wählte ich den folgenden Weg. Wir bilden den Quotienten aus der Gesamtstrahlung des Metalls und der des schwarzen Körpers und nennen ihn A, also:

$$\frac{E_m}{E_s} = A \tag{3}$$

oder

$$E_m = AE_s = A\sigma T^4. \tag{4}$$

Es ist klar, daß A immer kleiner als 1 bleibt; können wir nun A als Funktion der Temperatur ausdrücken, so sieht man, daß wir ein Gesetz für die Gesamtstrahlung erhalten, welches weder der Theorie noch der Erfahrung widersprechen kann und welches zugleich die Strahlung des realen Körpers auf die des idealen schwarzen Körpers zurückführt. Es wurde nun gefunden, daß beim Wolfram A mit der Temperatur kontinuierlich steigt. Es ist also zu erwarten, daß die Funktion $A = f(T)$ von einer solchen Form sein wird, daß ihr Wert mit steigender Temperatur der 1 asymptotisch zustrebt, womit die Annäherung der Strahlung des Metalls mit steigender Temperatur an die des schwarzen Körpers zum Ausdruck kommt. Es war also wohl anzunehmen, daß A eine der folgenden Formen haben wird:

$$A = 1 - e^{-\alpha T} \tag{5}$$

oder

$$A = e^{-\frac{\alpha'}{T}}, \tag{5a}$$

wo α oder α' Konstanten sein werden. Prüfen wir nun an dem Versuchsmaterial der Tabelle 1a, ob diese Annahme zutrifft. Zu diesem Zweck berechnen wir zuerst A nach Gleichung (3), dann α bzw. α' aus den Daten der Tabelle 1a. Das Resultat dieser Rechnung bringt die Tabelle 1b.

Wie man hieraus ersieht, zeigen die α-Werte eine viel bessere Konstanz als die α'-Werte, welche mit der Temperatur kontinuierlich

Tabelle 1 b.

1	2	3	4	5
T	A	a	a'	A ber. $= 1 - e^{-1{,}47 \cdot 10^{-4} T}$
1000	0,0996	0,000 105	2306,5	0,136
1500	0,1945	144	2433,0	0,198
2000	0,2635	153	2667,3	0,255
2500	0,3130	150	2904,0	0,307
3000	0,3480	143	3166,7	0,356
3500	0,3695	0,000 132	3485,3	0,402
		Mittel: $1{,}47 \cdot 10^{-4}$		

wachsen. Es wird sich also A de facto durch die Formel (5) darstellen lassen. Die laut dieser Formel berechneten A-Werte sind auch in der Tabelle angegeben, und man sieht, daß, ausgenommen die erste und letzte Zahl, zwischen den experimentellen und den berechneten Werten eine genügende Übereinstimmung stattfindet. Zur besseren Übersicht diene die folgende Tabelle 1 c.

Tabelle 1 c.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
T	E_m exp.	E_m ber.		E_m exp. $-$ E_m ber.				$n_{ber.}$ aus Spalte 3
				$\sigma T^4(1-e^{-\alpha T})$		$\sigma_m T^n$		
		$\sigma T^4(1-e^{-\alpha T})$	$\sigma_m T^n$	abs.	%	abs.	%	
1000	0,57	0,78	0,76	$-$ 0,21	$-$ 36,8	$-$ 0,19	$-$ 32,8	4,94
1500	5,64	5,73	5,52	$-$ 0,09	$-$ 1,62	0,12	2,08	4,90
2000	24,2	23,31	28,46	0,89	3,82	$-$ 4,26	$-$ 15,1	4,87
2500	69,8	68,7	67,48	1,1	1,6	2,32	3,3	4,82
3000	161	165,2	164,84	$-$ 4,2	$-$ 2,54	$-$ 3,84	$-$ 2,38	4,80
3500	317	345,2	350,91	$-$ 28,2	$-$ 8,20	$-$ 33,91	$-$ 10,7	4,77

Hier sind die Zahlen der Spalte 3 nach der Formel

$$E_m = \sigma T^4(1 - e^{-\alpha T}) \qquad (6)$$

berechnet ($\sigma = 5{,}72 \cdot 10^{-12}$ Watt.cm^{-2}; $\alpha = 1{,}47 \cdot 10^{-4}$). In der Spalte 4 stehen die nach dem Lummerschen Gesetz nach Gleichung (2) berechneten Werte. Wie man sieht, geben die nach der neuen Formel ermittelten Werte eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen als die nach der Lummerschen Formel berechneten.

Nun haben wir in Gleichung (6) ein empirisches Gesetz, welches die Versuchsresultate ziemlich gut wiedergibt. Es war aber doch beunruhigend, daß die α-Werte mit der Temperatur zuerst etwas steigen und dann wieder fallen. Natürlich lag es gleich nahe, anzunehmen, daß dies von Versuchsfehlern herrührt; α ist eine kleine Zahl, und zu ihrer Bestimmung sind fehlerfreie Daten der Gesamtstrahlung, wie besonders der Temperatur notwendig. Darum war es wichtig, aus weiterem Versuchsmaterial α wiederholt zu berechnen und auch bei anderen Metallen zuzusehen, ob auch für diese die Gleichung (6) gültig ist. Nun sind in den letzten Jahren zahlreiche Messungen an Wolfram veröffentlicht, so von Langmuir*, Nutting**, Worthing***, Lax und Pirani****, Forsythe und Worthing†, Zwikker†† und Jones†††.

In der Tabelle 2 sind unter E_m die von den genannten Autoren gefundenen Werte der Gesamtstrahlung sowie die aus diesen ausgerechneten α-Werte zusammengestellt. Wie man hieraus sieht, weichen die einzelnen E_m-Werte bei ein und derselben Temperatur oft beträchtlich voneinander ab. Es ist eben die Bestimmung der Gesamtstrahlung sowie der Temperatur mit vielen Fehlerquellen verbunden. Allerdings ist zu bemerken, daß die neuesten Messungen von Worthing und Forsythe, Zwikker und Jones, abgesehen von den höchsten Temperaturen, untereinander sehr gut übereinstimmen. Trotzdem zeigen die α-Werte aus den Versuchsdaten dieser Autoren gerechnet einen kleinen Gang mit der Temperatur, indem sie zuerst wachsen, um in der Gegend von 2000° K ein Maximum zu erreichen, und dann wieder langsam fallen. Wahrscheinlich rührt das anfängliche Wachsen von α von Wärmeableitungsfehlern her, welche bei den tieferen Temperaturen prozentual bedeutender sein können, während das langsame Fallen der α wahrscheinlich in demselben systematischen Fehler der Temperaturskale beruht. In der Tabelle ist an einigen Stellen aus den Mittelwerten der Emission die Temperatur auf dem weiter unten angegebenen Wege berechnet. Wie man sieht, ist der so sich ergebende

---

* Phys. Rev. 1913 oder 1914. Die genaue Quellenangabe ist mir verlorengegangen.

** Licht und Lampe 1923, Heft 23, S. 518. Auszug aus Journ. Opt. Soc. Amer. **7**, 399, 1923.

*** ZS. f. Phys. **22**, 277, 1924.

**** Ebenda, S. 284.

† Astrophys. Journ., Jan. 1925.

†† Versl. Amsterdam **34**, Nr. 5, 1926.

††† Phys. Rev. **28**, 206, 1926. Die Tabellen von Forsythe und Worthing sowie Zwikker sind von dieser Stelle entnommen.

Tabelle 2.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
T	E_s	E_m Watt . cm^{-2}								E_m
°K	Watt . cm^{-2}	Langm.	Nutting	Worth. u. Fors. I.	Worth.	Worth. u. Fors. II.	Lax u. Pir.	Zwikker	Jones	Mittel
300	0,05833	—	—	—	—	—	—	—	0,000016	—
400	0,14643	—	—	—	—	—	—	—	0,00197	—
500	0,3575	—	—	—	—	—	—	—	0,00970	—
600	0,7413	—	—	—	—	—	—	—	0,0304	—
700	1,3743	—	—	—	—	—	—	—	0,0764	—
800	2,4086	—	—	—	—	—	—	—	0,169	—
900	3,7529	—	—	—	—	—	—	—	0,331	—
1000	5,7200	—	—	0,57	—	—	—	—	0,602	0,586
1100	8,3746	—	—	—	—	—	—	—	1,030	1,030
1200	11,82	—	—	—	—	1,70	—	1,70	1,67	1,69
1300	16,28	—	—	—	—	2,60	—	2,70	2,58	2,63
1400	21,90	—	—	—	—	3,86	—	3,94	3,86	3,90
1500	28,90	—	—	5,64	—	5,61	—	5,52	5,54	5,58
1600	37,40	—	—	—	—	7,86	—	7,90	7,77	7,84
1700	47,5	—	—	—	10,76	10,73	—	10,7	10,6	10,70
1800	59,8	—	—	—	—	14,46	—	14,1	14,2	14,25
1900	74,3	—	—	—	18,70	18,6	17,8	18,6	18,6	18,46
1950	84,0	—	—	—	—	—	20,3	—	—	20,3
2000	91,2	25,1	23,8	24,2	24,0	24,1	22,8	24,0	23,9	23,99
2050	101,5	—	—	—	27,0	—	25,7	—	—	26,35
2100	110,8	32,0	29,5	—	30,2	30,4	28,6	30,5	30,3	30,21
2150	123,0	—	—	—	33,9	—	32,0	—	—	32,95
2200	133,5	40,2	36,8	—	37,8	38,1	35,5	38,2	37,9	37,79
2250	149,0	—	—	—	42,0	—	39,4	—	—	40,70
2300	159,5	50,0	45,2	—	47,0	47,0	44,0	47,2	46,8	46,74
2350	176,0	—	—	—	51,7	—	48,5	—	—	50,10
2400	189,1	61,4	56,2	—	—	57,0	53,5	57,3	57,3	57,12
2450	203,0	—	—	—	—	—	59,0	—	—	59,0
2500	222,6	75,0	68,6	69,8	—	69,2	65,8	69,4	69,2	69,57
2600	261,4	90,6	82,5	—	—	83,0	—	83,5	83,0	84,52
2700	304,0	108,6	98,0	—	—	98,9	—	100,5	98,8	100,96
2800	351,6	129,4	117	—	—	116,5	—	119,0	116,7	119,72
2900	404,6	152,8	136	—	—	136,5	—	139	137,2	140,30
3000	463,3	180,0	158	161	—	159,6	—	162	160,1	163,45
3100	528,3	—	182	—	—	184,2	—	189	186,1	185,32
3200	599,6	—	211	—	—	211	—	221	215,0	214,5
3300	678,3	—	242	—	—	242	—	254	247,6	246,4
3400	764,4	—	276	—	—	276	—	291	284,0	281,75
3500	858,4	—	311	317	—	314	—	—	325,0	316,75
3600	960,7	—	355	—	—	—	—	—	371	363,0
3655	1020,8	—	—	—	—	376	—	—	399,4	387,7

12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
E_m	$10^4\,\alpha$								$10^4\,\alpha$		$T_{ber.}$
Berechnet	Langm.	Nutting	Worth. u. Fors. I.	Worth.	Worth. u. Fors. II.	Lax u. Pir.	Zwikker	Jones	Mittel	Mittel	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,025393	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	1,026	1,026	—	—
0,7837	—	—	1,05	—	—	—	—	1,1121	1,059	—	946,13
—	—	—	—	—	—	—	—	1,1932	1,1932		—
—	—	—	—	—	1,2941	—	1,2941	1,2695	1,2859		—
—	—	—	—	—	1,3385	—	1,3950	1,3273	1,3536	1,3312	—
—	—	—	—	—	1,3850	—	1,4167	1,385	1,3956		—
5,7078	—	—	1,44	—	1,4388	—	1,4130	1,4192	1,4278		1496,6
—	—	—	—	—	1,4745	—	1,4830	1,4556	1,4710		1603,1
—	—	—	—	1,454	1,5062	—	1,5014	1,454	1,4868		—
—	—	—	—	—	1,5379	—	1,4939	1,5061	1,5126	1,4827	—
—	—	—	—	1,476	1,5165	1,397	1,5165	1,5165	1,4845		—
—	—	—	—	—	—	1,420	—	—	1,420		—
23,347	1,602	1,506	1,53	1,520	1,5344	1,432	1,5269	1,5195	1,5214		2009,9
—	—	—	—	1,509	—	1,424	—	—	1,4665		—
—	1,618	1,468	—	1,501	1,5272	1,415	1,5331	1,5213	1,5119		—
—	—	—	—	1,501	—	1,402	—	—	1,4515		—
—	1,623	1,458	—	1,490	1,5274	1,382	1,5321	1,5178	1,5043		—
—	—	—	—	1,472	—	1,368	—	—	1,420	1,4637	—
—	1,627	1,445	—	1,485	1,5178	1,375	1,5256	1,5101	1,4979		2303,4
—	—	—	—	1,475	—	1,374	—	—	1,4245		—
—	1,632	1,465	—	—	1,4946	1,376	1,5041	1,5041	1,4976		—
—	—	—	—	—	—	1,364	—	—	1,364		—
68,761	1,638	1,468	1,50	—	1,4897	1,400	1,4945	1,4897	1,4991		2503,3
—	1,640	1,459	—	—	1,4693	—	1,4802	1,4693	1,5036		—
—	1,636	1,442	—	—	1,4575	—	1,4865	1,4598	1,4964		—
—	1,639	1,446	—	—	1,4375	—	1,4756	1,4405	1,4867	1,4822	—
—	1,639	1,415	—	—	1,4191	—	1,4514	1,4281	1,4705		—
165,86	1,645	1,391	1,43	—	1,4078	—	1,4342	1,4133	1,4537		2984,2
—	—	1,364	—	—	1,383	—	1,4283	1,4009	1,3940		—
—	—	1,355	—	—	1,355	—	1,4386	1,3917	1,3846		—
—	—	1,338	—	—	1,338	—	1,4217	1,3763	1,3685	1,3633	3267,7
—	—	1,318	—	—	1,318	—	1,4093	1,3661	1,3528		3357,7
346,39	—	1,285	1,32	—	1,3011	—	—	1,3594	1,3164		3340,0
396,06	—	1,282	—	—	—	—	—	1,3559	1,3190	1,3132	3541,3
423,64	—	—	—	—	1,2569	—	—	1,3581	1,3075		3591,3
Mittel:	1,631	1,406	1,47	1,488	1,4290	1,395	1,4632	1,4237	1,4256		
					Mittel: 1600 ~ 3000 °K					1,4735	

Temperaturunterschied nicht bedeutend; im Temperaturintervall bis ungefähr 3000° K zumeist ungefähr 3° K. Die 50 bis 60° K betragenden Unterschiede bei den höchsten Temperaturen sind aber doch zu hoch. Wenn also die Gleichung (6) die Strahlung des Wolframs richtig ausdrückt, so muß man hieraus schließen, daß der Wolframschmelzpunkt etwas zu hoch bestimmt ist und der richtige Wert nur ungefähr 3600° K beträgt, ein Wert, den übrigens auch manche Autoren gefunden haben. Aber selbst kleine Temperaturunterschiede von 3° genügen schon, um den Gang von α mit der Temperatur vorzutäuschen. Wenn man dies alles in Betracht zieht, so kann man sagen, daß innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler beim Woframmetall α eine Konstante ist, und daß die Gesamtstrahlung des Wolframs sich durch die Gleichung (6) ausdrücken läßt.

Wie steht es nun mit den anderen Metallen? Leider habe ich zurzeit nur spärliches Material zur Verfügung. Angaben über die Gesamtstrahlung des Platins finden sich in dem bekannten Buche von O. Lummer*. Aus diesen Angaben wurde α für Platin berechnet (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
T	E_g	E_m exp.	A	$10^4\,\alpha$	E_m ber.		E_m exp. $-$ E_m ber.			
							$\sigma T^4(1-e^{-\alpha T})$		$a_m T^5$	
°K	Watt/cm²	Watt/cm²			$\sigma T^4(1-e^{-\alpha T})$	$6{,}6164 \cdot 10^{-16} T^5$	abs.	%	abs.	%
1268	14,787	2,2727	0,153 7	(1,3161)	2,1724	2,1688	0,1003	4,40	0,1039	4,61
1445	24,938	4,1457	0,166 24	1,2582	4,1393	4,1683	0,0064	0,154	−0,0226	−0,484
1554	33,358	5,8694	0,175 95	1,2453	5,9027	5,9962	−0,0333	−0,568	−0,1268	−2,16
1680	45,565	8,6673	0,190 22	1,2559	8,6501	8,8546	0,0172	0,199	−0,1873	−2,16
1781	57,551	11,54	0,200 51	1,2536	11,512	11,856	0,0280	0,242	−0,3576	−3,06
			Mittel:	1,2532						

Hier ist, abgesehen vom ersten Werte, bei der niedrigsten Temperatur α beinahe bis zur sechsten Dezimale konstant. Diese ausgezeichnete Konstanz rührt davon her, daß in dieser Messung die Temperatur auf eine besonders einwandfreie Weise bestimmt ist. (Methode mit dem glühenden Platinkasten; vgl. Lummer, a. a. O.) Die erste Zahl fällt darum aus, weil hier der durch Wärmeleitung entstehende Fehler den Wert der Gesamtstrahlung stark beeinflußt. Man kann also sagen, daß das Platinmetall dem in der Gleichung (6) ausgedrückten Gesetz streng

* O. Lummer, Grundlagen, Ziele und Grenzen der Leuchttechnik. München, Oldenburg, 1918, S. 152.

folgt. Wie genau das Gesetz für Platin erfüllt ist, sieht man, wenn man die experimentellen Werte mit den nach Gleichung (6) berechneten vergleicht. Es ist ersichtlich, daß, abgesehen von dem ersten fehlerhaften Wert, die absoluten Abweichungen nur wenige Hundertstel oder etwa 0,2 % betragen. In der Tabelle sind auch die nach dem Lummerschen Gesetz berechneten Werte angegeben; hier sind die Abweichungen ungefähr zehnmal so groß, und was besonders charakteristisch ist, sie wachsen systematisch mit der Temperatur, wie es auch sein muß. Beim Platinmetall habe ich mich etwas länger aufgehalten, weil das Lummersche Gesetz eben aus dem Verhalten dieses Metalles und aus dieser Messung abgeleitet wurde, und es war interessant und wichtig zu zeigen, daß das neue Gesetz selbst in diesem Falle strenger gültig ist als das bisher angenommene.

Die folgenden Daten beziehen sich auf das Molybdän, das dem Wolfram am nächsten kommende Metall. Hier stehen mir zwei Meßreihen zur Verfügung, eine von Zwikker* und eine von Worthing** (Tabelle 4a und 4b). Wir finden hier in den Werten der Gesamtstrahlung bei den beiden Autoren ähnliche Abweichungen wie beim Wolfram.

Tabelle 4a. Molybdän. Zwikker.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T °K	E_s Watt/cm²	E_m Watt/cm²	A	$1-A=R$	$10^4\,a$	$a_{T_1}-T_2$	E_m ber.	E_m exp. − E_m ber. abs.	E_m exp. − E_m ber. %
1200	11,82	1,4	0,1186	0,8814	1,052		1,60	— 0,20	— 14,3
1300	16,28	2,2	0,1356	0,8649	1,116	(1,117 . 10^{-4})	2,37	— 0,17	— 7,72
1400	21,90	3,2	0,1461	0,8539	1,128		3,41	— 0,21	— 6,65
1500	28,90	4,6	0,1592	0,8408	1,172		4,80	— 0,20	— 4,35
1600	37,4	6,3	0,1685	0,8315	1,153		6,58	— 0,28	— 4,37
1700	47,5	6,6?	0,1749	0,8251	1,131		8,85	— 2,25	— 34,2
1800	59,8	11,4	0,1910	0,8090	1,177	1,173 . 10^{-4}	11,70	— 0,30	— 2,63
1900	74,3	15,1	0,2032	0,7968	1,195		15,26	— 0,16	— 1,06
2000	91,2	19,7	0,2150	0,7850	1,211		19,60	0,10	0,51
2100	110,8	25,2	0,2274	0,7726	1,229		24,86	0,34	1,35
2200	133,5	32,2	0,2412	0,7588	1,256		31,20	1,00	3,10
2300	159,5	40,5	0,2539	0,7461	1,272	1,268 . 10^{-4}	38,74	1,76	4,35
2400	189,1	50,3	0,2660	0,7340	1,289		47,65	2,65	5,27
2500	222,6	61,5	0,2763	0,7237	1,296		58,10	3,40	5,53
				Mittel:	1,191	1,221 . 10^{-4}			

* C. Zwikker, Physica 7, 71—74, 1927, Nr. 7.

** A. G. Worthing, Phys. Rev. 28, 195, 1926, Juli.

Tabelle 4b. Molybdän. Worthing.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T °K	E_s Watt/cm²	E_m Watt/cm²	A	$1-A=R$	$10^4\,\alpha$	$\frac{10^4\,\alpha}{T_1-T_2}$	E_m ber.	E_m exp. − E_m ber. abs.	E_m exp. − E_m ber. %
1000	5,72	0,55	0,096	0,904	1,009		0,64	— 0,09	— 16,36
1200	11,82	1,43	0,121	0,879	1,075		1,57	— 0,14	— 9,78
1400	21,93	3,18	0,145	0,855	1,119	1,1115	3,35	— 0,17	— 5,34
1600	37,4	6,30	0,168	0,832	1,150		6,45	— 0,16	— 2,54
1800	59,8	11,30	0,189	0,811	1,164		11,47	— 0,17	— 1,50
2000	91,2	19,20	0,210	0,790	1,152		19,24	— 0,04	— 0,28
2200	133,5	30,70	0,230	0,770	1,188		30,61	0,09	0,29
2400	189,78	47,0	0,248	0,752	1,188		46,93	0,07	0,15
2600	261,39	69,5	0,265	0,735	1,184	1,1842	69,50	0,00	0,00
2800	351,58	98,0	0,281	0,719	1,178		99,22	— 1,22	1,25
2895	401,78	116,0	0,290	0,710	1,183		116,48	— 0,48	0,42
				Mittel:	1,144	1,184			

In den Worthingschen Messungen wachsen die α-Werte im Anfang, bei den höheren Temperaturen, wo die Ableitungsverluste vernachlässigbar werden, sind sie aber sehr konstant; in der Zwikkerschen Meßreihe wachsen die α-Werte durchweg, wahrscheinlich infolge Versuchsfehler; allerdings ist ersichtlich, daß dieses Metall auch das neue Gesetz befolgt.

Tantal. Die Versuchsdaten über dieses Metall sind ebenfalls aus der genannten Arbeit von Worthing* entnommen (Tabelle 5).

Tabelle 5. Tantal. Worthing.

1	2	3	4	5	6
T °K	E_s Watt/cm²	E_m Watt/cm²	A	R	$10^4\,\alpha$
1600	37,4	7,25	0,194	0,806	1,348
1800	59,8	12,73	0,213	0,787	1,284
2000	91,2	21,18	0,232	0,768	1,320
2200	133,5	34,00	0,251	0,749	1,314
2400	189,8	53,57	0,269	0,731	1,306
2600	261,4	75,0	0,287	0,713	1,301
2800	351,6	107,0	0,304	0,696	1,291
				Mittel:	1,309

* l. c. S. 200. In der Originaltabelle sind außer den E_m-Werten auch die A-Werte mitgeteilt (dort mit e_t bezeichnet). Durch irgend ein Versehen sind aber die ersten falsch angegeben, weil sie viel zu klein sind und in Widerspruch mit sämtlichen anderen Angaben stehen; darum sind für die Berechnung die letzteren zugrunde gelegt.

Wie man sieht, sind die α-Werte im ganzen Temperaturintervall in den Grenzen der Versuchsfehler konstant, d. h. das Tantalmetall befolgt auch das neue Strahlungsgesetz.

Weiter stehen mir noch Angaben über die Gesamtstrahlung von Silber, Nickel, Stahl und Nichrom zur Verfügung. Diese stammen aus einer Arbeit von Vernon A. Suydam*. Die Arbeit enthält auch Messungen an Platin, es ergeben sich aber bei den Temperaturen von ungefähr 650 bis 1150° K A-Werte zwischen 0,33 und 0,47, welche sich gar nicht mit den viel verläßlicheren Werten von Lummer (vgl. Tabelle 3) und mit der hohen Reflexionsfähigkeit dieses Metalles vertragen. Darum erhält man für α viel zu hohe Zahlen; diese sind aber, aus den zwei Meßreihen der Arbeit berechnet, ziemlich konstant, und zwar ergibt die eine Meßreihe $\alpha = 5{,}106 \cdot 10^{-4}$ und die zweite Meßreihe $\alpha = 5{,}146 \cdot 10^{-4}$. Nach den hohen A-Werten zu schließen, war wahrscheinlich die Oberfläche des Platindrahtes nicht genügend glatt. Aus diesem Grunde teile ich die Messungen nicht ausführlich mit. Für die übrigen eben erwähnten Metalle bringen die folgenden Tabellen das Versuchsmaterial und die daraus berechneten α-Werte.

Die Messungen von V. A. Suydam zeigen also, daß bei den Metallen Silber und Nickel das aufgestellte Strahlungsgesetz erfüllt ist. Bei Stahl und Nichrom aber wachsen die α-Werte mit der Temperatur, ganz besonders stark bei letzterem, wo durch eine Temperaturerhöhung von ungefähr 300° K die α-Werte über das Dreifache wachsen. Hieraus scheint

Tabelle 6. Silber. V. A. Suydam.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I. Meßreihe					II. Meßreihe				
T °K	E_s Watt/cm²	E_m Watt/cm²	A	$10^4\,\alpha$	T °K	E_s Watt/cm²	E_m Watt/cm²	A	$10^4\,\alpha$
610	0,792	0,0859	0,1085	(1,885)	625	0,873	0,0875	0,1003	1,692
686	1,267	0,1313	0,1037	(1,597)	697	1,350	0,1306	0,0967	1,460
738	1,697	0,1735	0,1022	1,463	749	1,800	0,1741	0,0967	1,360
805	2,402	0,2435	0,1014	1,330	805	2,402	0,2595	0,1080	1,420
885	3,509	0,3693	0,1052	1,300	869	3,262	0,3279	0,1005	1,220
950	4,659	0,4903	0,1053	1,172	901	3,769	0,3927	0,1042	1,223
					945	4,562	0,4739	0,1039	1,162
					981	5,298	0,5691	0,1074	1,160
			Mittel:	1,458				Mittel:	1,337

Wahrscheinliches Mittel etwa $\alpha = 1{,}20 \cdot 10^{-4}$.

* Vernon A. Suydam, Phys. Rev. (2) **5**, 497, 1915.

Tabelle 7. Nickel. V. A. Suydam.

1	2	3	4	5	6
T °K	E_s Watt/cm²	E_m Watt/cm²	A	R	$10^4\,\alpha$
773	2,042	0,2408	0,1179	0,8821	1,625
803	2,378	0,2808	0,1181	0,8819	1,565
883	3,477	0,4498	0,1294	0,8706	1,570
923	4,151	0,5852	0,1410	0,8590	1,645
951	4,679	0,7012	0,1499	0,8501	1,708
1028	6,388	1,0484	0,1641	0,8359	1,745
1071	7,526	1,2553	0,1668	0,8332	1,705
1123	9,097	1,5499	0,1704	0,8296	1,665
1181	11,13	1,9324	0,1737	0,8263	1,615
1283	15,50	2,9572	0,1908	0,8092	1,652
				Mittel:	1,650

Tabelle 8. Stahl. V. A. Suydam.

1	2	3	4	5	6
T °K	E_s Watt/cm²	E_m Watt/cm²	A	R	$10^4\,\alpha$
753	1,839	0,3103	0,1687	0,8313	2,455
805	2,402	0,4362	0,1816	0,8184	2,480
853	3,028	0,5661	0,1869	0,8131	2,430
915	4,009	0,7952	0,1983	0,8017	2,420
975	5,169	1,1604	0,2245	0,7755	2,610
1083	7,869	2,1810	0,2772	0,7228	2,995
1133	9,426	2,7135	0,2879	0,7121	2,990
1180	11,09	3,3628	0,3032	0,6968	3,060
1192	11,55	3,5813	0,3101	0,6899	3,110
1233	13,22	4,700	0,3555	0,6445	3,565
1240	13,52	4,942	0,3654	0,6346	3,670
1303	16,49	7,880	0,4779	0,5221	4,995

Tabelle 9. Nichrom. V. A. Suydam.

1	2	3	4	5	6
T °K	E_s Watt/cm²	E_m Watt/cm²	A	R	$10^4\,\alpha$
1013	6,023	1,891	0,314	0,686	3,72
1073	7,582	2,690	0,3548	0,6452	4,08
1113	8,778	3,650	0,4158	0,5842	4,83
1163	10,46	5,328	0,5092	0,4908	6,12
1178	11,02	5,917	0,5372	0,4628	6,58
1228	13,01	8,259	0,6349	0,3651	8,21
1258	14,33	9,800	0,6841	0,3159	9,15
1283	15,50	11,591	0,7478	0,2522	10,75
1308	16,74	13,382	0,7992	0,2008	12,28

hervorzugehen, daß das Gesetz nur für reine Metalle gilt. Das Wachsen von α scheint von chemischen Prozessen herzurühren. Falls sich diese Vermutung als richtig herausstellt, würden wir in Strahlungsmessungen ein wertvolles Mittel haben, um sonst verborgene chemische Vorgänge in glühenden Metallen festzustellen. Diese Eigentümlichkeit könnte für die Metallchemie und -physik von Bedeutung sein.

Von nichtmetallischen Körpern verdient Kohle ein besonderes Interesse. Die folgende Tabelle 10, deren Versuchsdaten von Lummer* entnommen sind, gibt hierüber einige Auskunft.

Tabelle 10. Kohle. Lummer.

1	2	3	4	5	6
T °K	E_s Watt/cm²	E_m Watt/cm²	A	R	$10^4\,\alpha$
1309	16,79	8,95	0,5329	0,4671	5,820
1471	26,78	14,34	0,5354	0,4646	5,210
1490	28,19	15,06	0,5342	0,4658	5,130
1565	34,31	18,19	0,5301	0,4699	4,825
1611	38,53	20,46	0,5310	0,4690	4,700
1680	45,57	23,71	0,5203	0,4797	4,475

Wie man sieht, ist hier A beinahe konstant; infolgedessen ergeben sich fallende Werte von α. Da indessen auch Kohle bei wachsender Temperatur sich dem schwarzen Körper nähern wird, so wird bei höheren Temperaturen das neue Strahlungsgesetz wahrscheinlich auch für Kohle gelten, und zwar wahrscheinlich in einer etwas verallgemeinerten Form, welche später erwähnt werden soll. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß bei Kohle infolge der möglichen allotropen Veränderungen doch noch gewisse Komplikationen auftreten können.

Ähnlich der Kohle scheint sich Uranoxyd, U_3O_8, zu verhalten. Hier ist A besonders groß und scheint mit der Temperatur nur wenig zu variieren, woraus ebenfalls ein Sinken von α mit der Temperatur resultiert. Die Messungen stammen von E. Wiegand** (Tabelle 11).

Sie beanspruchen keine große Genauigkeit, und besonders sind die Fehler nach Angaben des Autors bei den tieferen Temperaturen sehr groß (bis $\pm 60\,\%$, bei den höheren bis $\pm 14\,\%$).

* l. c. S. 155.

** E. Wiegand, ZS. f. Phys. **30**, 40—49, 1924.

Tabelle 11. U_3O_8. E. Wiegand.

1	2	3	4	5	6
T °K	E_s Watt/cm²	E_m Watt/cm²	A	R	$10^4\,\alpha$
1173	10,76	8,3	0,771	0,229	12,57
1273	14,97	11,9	0,795	0,205	12,45
1373	20,26	16,0	0,790	0,210	11,37
1473	26,83	21,2	0,780	0,220	10,19
1573	34,90	27,4	0,785	0,215	9,77
1673	44,66	34,8	0,779	0,221	9,02
1773	49,08	38,8	0,791	0,209	9,14

In der genannten Arbeit von Wiegand sind auch Messungen an der technisch interessanten Nernstmasse mitgeteilt, aus welchen ebenfalls α berechnet wurde (Tabelle 12).

Tabelle 12. Nernstmasse. E. Wiegand.

1	2	3	4	5	6	7
T °K	I. Meßreihe			II. Meßreihe		
	E_m Watt/cm²	A	$10^4\,\alpha$	E_m Watt/cm²	A	$10^4\,\alpha$
1273	—	—	—	2,4	0,160	1,74
1373	2,7	0,133	1,04	3,3	0,163	1,30
1473	3,8	0,142	1,04	4,5	0,168	1,25
1573	5,5	0,158	1,09	7,1	0,203	1,45
1673	8,6	0,193	1,28	11,3	0,253	1,75
1773	13,8	0,245	1,59	16,7	0,297	1,99
1873	21,7	0,309	1,98	25,2	0,359	2,37
1973	32,6	0,377	2,39	37,2	0,431	2,86
2073	50,6	0,481	3,17	50,7	0,482	3,17
2173	—	—	—	68,1	0,536	3,54
2273	—	—	—	93,0	0,611	4,16
2373	—	—	—	124,2	0,687	4,90
2473	—	—	—	156,6	0,735	5,40
2573	—	—	—	188,5	0,754	6,00

Die Fehler dieser Messungen liegen in denselben Grenzen wie beim Uranoxyd. Da aber die Messungen hier im höheren Temperaturgebiet ausgedehnter sind, so sind die Zahlen verläßlicher. Die Nernstmasse ist ein zusammengesetzter Körper; sie besteht hauptsächlich aus Zirkonoxyd mit Zusätzen anderer Oxyde der seltenen Erden (Yttererden). Demgemäß finden wir hier auch das ständige Wachsen von α mit der Temperatur, das bei anderen zusammengesetzten Körpern wie bei Stahl und be-

sonders bei Nichrom so stark ausgeprägt war (Tabelle 8 und 9). Die Ursache wird hier ebenfalls in chemischen Prozessen, wahrscheinlich in der Zersetzung und der wiederholten Regenerierung der Oxyde bestehen.

Nach diesem Versuchsmaterial können wir nun die Körper betreffs ihrer Gesamtstrahlung in drei Gruppen einteilen:

1. A beinahe konstant, α fällt mit steigender Temperatur; Beispiele: Kohle, Uranoxyd.

2. A wächst rapide mit der Temperatur, gleichzeitig wächst α; im glühenden Körper gehen wahrscheinlich chemische Prozesse vor sich; Beispiele: Stahl, Nichrom, Nernstmasse.

3. A wächst langsam mit der Temperatur, α konstant; Beispiele: Wolfram, Molybdän, Tantal, Platin usw. und wahrscheinlich sämtliche reinen Metalle, sogar wahrscheinlich sämtliche Elemente im festen Zustand, sofern sie durch Temperaturerhöhung keine allotrope Modifikationen erleiden.

Nach alledem behaupten wir, daß das wahre Gesetz für die Gesamtstrahlung der reinen Metalle folgendermaßen lautet:

$$E_m = \sigma T^4 (1 - e^{-\alpha T}), \tag{6}$$

wo σ die Stefan-Boltzmannsche Strahlungskonstante, T die absolute Temperatur, e die Basis der natürlichen Logarithmen und α eine für das betreffende Material charakteristische Konstante bedeuten. Der Inhalt dieses Gesetzes läßt sich, in Worte gefaßt, so ausdrücken, daß sich die Gesamtstrahlung der Metalle exponentiell der des schwarzen Körpers nähert, wofür eine Materialkonstante α maßgebend ist.

Es wäre sehr erwünscht wenn das hier mitgeteilte Strahlungsgesetz von verschiedenen Seiten einer wiederholten, auf womöglich viele Metalle ausgedehnten experimentellen Prüfung unterworfen würde.

II.

Nun wollen wir das neue Gesetz etwas näher diskutieren.

1. Die physikalische Bedeutung des Ausdrucks $A = 1 - e^{-\alpha T}$. A ist laut Definitionsgleichung die Gesamtstrahlung des betreffenden Körpers, in Bruchteilen des schwarzen Körpers ausgedrückt. In dieser Bedeutung wird A öfter in diesbezüglichen Arbeiten verwendet. Es hängt aber A mit der Absorption zusammen. Fällt nämlich auf 1 cm² eines

Körpers die schwarze Strahlung σT^4 auf, so wird von ihm ein gewisser A-ter Teil absorbiert, so daß

$$A\sigma T^4 = A\int_0^\infty e_{\lambda T}\, d\lambda = \int_0^\infty A_{\lambda T} e_{\lambda T}\, d\lambda, \tag{7}$$

d. h. es ist

$$A = \frac{\int_0^\infty A_{\lambda T} e_{\lambda T}\, d\lambda}{\int_0^\infty e_{\lambda T}\, d\lambda} = \int_0^\infty \frac{A_{\lambda T} e_{\lambda T}\, d\lambda}{\sigma T^4}. \tag{8}$$

Während man also gewöhnlich die Absorptionsfähigkeit für ein unendlich kleines Spektralgebiet definiert, bedeutet hier A die Absorptionsfähigkeit für das ganze unendliche Spektralgebiet, d. h. für die ganze auf sämtliche Wellenlängen fallende Energie, so daß man A passend als die gesamte oder allgemeine Absorptionsfähigkeit bezeichnen könnte. Außerdem wird unter den vielen $A_{\lambda T}$ ein $A_{\lambda m T}$ existieren, welches einen Mittelwert derselben repräsentiert, der mit A zusammenfallen wird. In der Definition von A steckt übrigens das Kirchhoffsche Gesetz in einer etwas erweiterten Form. Ebenso wie nach diesem Gesetz

$$\frac{E_{\lambda T}}{A_{\lambda T}}\, e_{\lambda T} = f(T)$$

von der Natur des Körpers unabhängig ist, ist

$$\frac{E_{m T}}{A_T} = \sigma T^4$$

— da A für einen gegebenen Körper eine streng definierte Größe ist — von der Natur des Körpers unabhängig und stellt eine universelle Funktion, nämlich die Gesamtstrahlung des absolut schwarzen Körpers dar.

Da die Metalle bei nicht allzu kleiner Schichtdicke für Strahlung praktisch undurchlässig sind, so ist für sie

$$A + R = 1, \tag{9}$$

wo R die Reflexionsfähigkeit bedeutet. Ebenso wie wir oben von einer gesamten Absorptionsfähigkeit gesprochen haben, können wir nun von einer gesamten oder allgemeinen Reflexionsfähigkeit sprechen. Hieraus ergibt sich

$$e^{-aT} = R_T. \tag{10}$$

Die letzte Gleichung erlaubt uns, das gewonnene Gesetz auf eine bequeme Art zu kontrollieren; es ist nämlich

$$\log R_T = \log (1 - A) = - \alpha T \log e,$$

d. h. $\log R$, als Ordinate gegen die absolute Temperatur T als Abszisse aufgetragen, muß eine gerade Linie ergeben. Wie man aus den beigefügten Kurven (Fig. 1, 2, 3 und 4) ersieht, ist dies auch tatsächlich der Fall; die größten Abweichungen zeigen sich bei dem Wolfram, wo die Werte der verschiedenen Autoren oft voneinander abweichen.

2. Aus

$$A = 1 - e^{-\alpha T}$$

und

$$R = e^{-\alpha T}$$

können wir nun zwei wichtige Schlüsse ziehen: zuerst ergibt sich, daß, wenn $T = 0$, auch $A = 0$ und $R = 1$ ist, d. h. **bei dem Nullpunkt der absoluten Temperatur müssen alle reinen Metalle absolute Spiegel werden.** Auch nach der Maxwellschen Theorie sind die Metalle für elektromagnetische Wellen vollkommene Reflektoren. Hiernach scheint diese Beziehung ganz allgemein nur bei $T = 0$ zu gelten, wo, wie es scheint, alle materiellen Struktureigentümlichkeiten, welche diese Theorie vernachlässigt, keine Rolle mehr spielen, und darum die Theorie streng gültig wird. Es wäre zu wünschen, diese Folgerung der neuen Strahlungsgleichung einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen.

Zweitens: Mit wachsender Temperatur nähert sich R der Null und A der Eins. Dies ist aber nur dann möglich, wenn sämtliche A_λ mit wachsender Temperatur sich ebenfalls der Eins nähern. Dies scheint nun der Erfahrung zu widersprechen, indem die meisten Pyrometriker behaupten, daß A_λ von der Temperatur unabhängig ist, und hierauf die Bestimmung der hohen Temperaturen gründen. Neuerdings behauptet Worthing* sogar, daß die A_λ für einige pyrometrisch verwendete Wellenlängen beim Wolframmetall mit der Temperatur fallen. Ähnlich sollen sich Mo und Ta verhalten. Aber selbst nach Worthing sollen im sichtbaren Gebiet für einige gemessene Wellenlängen die A_λ bei Platin und Gold mit der Temperatur wachsen. Nach Weniger und Pfund** sollen auch die A_λ für größere Wellenlängen als $1{,}27\,\mu$ beim Wolfram mit der Temperatur wachsen, während sie für $1{,}27\,\mu$ von der Temperatur unabhängig sein

* ZS. f. Phys. **22**, 9—17, 1924; Phys. Rev. **28**, 174—189, 1926.
** W. Weniger und A. H. Pfund, Phys. Rev. **14**, 427, 1919.

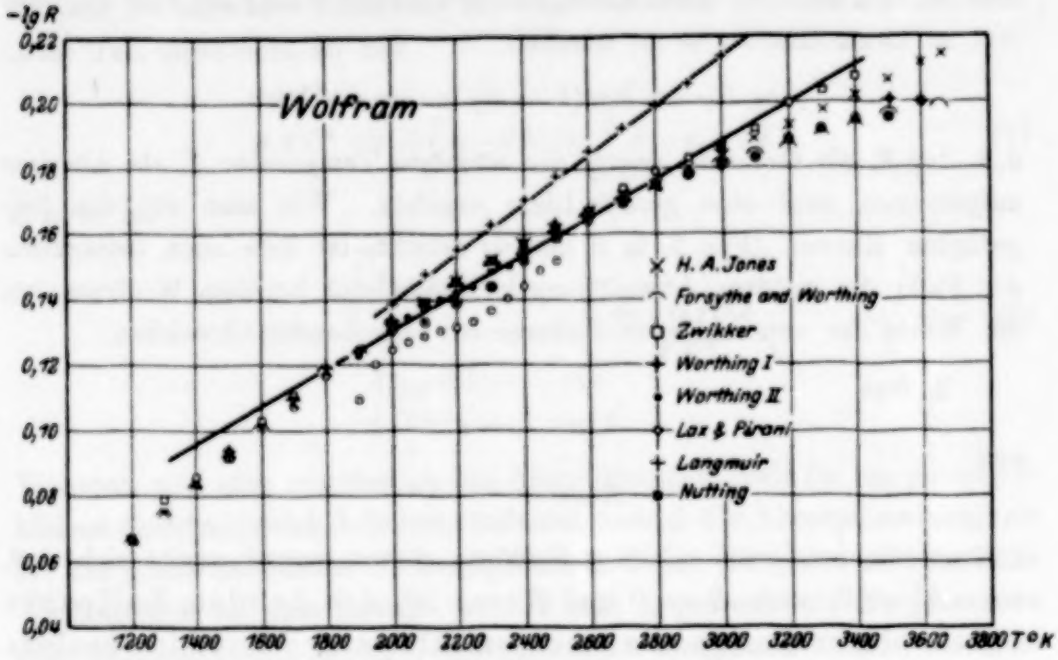


Fig. 1.

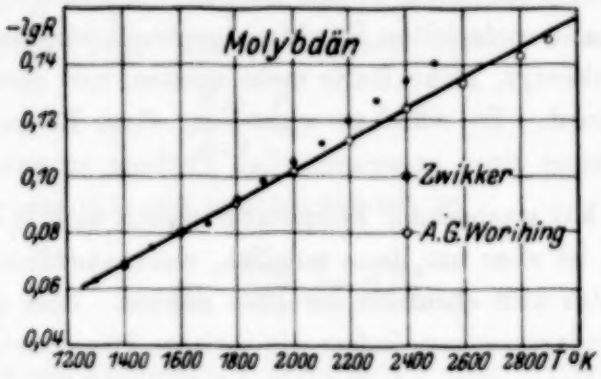


Fig. 3.

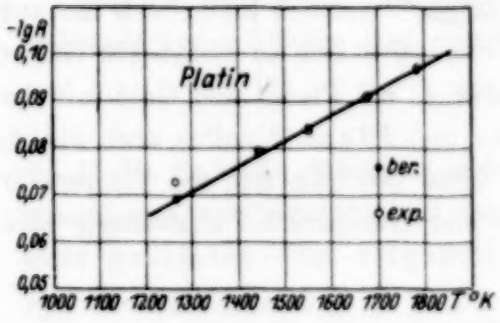


Fig. 2.

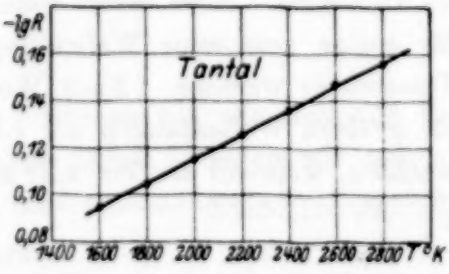


Fig. 4.

sollen. Für Ni ist auch nach Worthing A_λ für einige Wellenlängen im optischen Gebiet von der Temperatur unabhängig. Es scheint, daß in diesem Gebiet noch eine große Unsicherheit herrscht; dies zeigt sehr instruktiv die Fig. 4 in der zweiten zitierten Arbeit von Worthing*, wo die Funktion $A_\lambda = f(T)$ für Platin nach verschiedenen Autoren zusammengestellt ist und wo die betreffenden Kurven das verschiedenste Aussehen haben. Daß bei Worthing die A_λ mit wachsender Temperatur fallen, scheint mir auf Unterschätzung der Temperaturdifferenzen zu beruhen, welche bei diesen Messungen eine Rolle spielen. Sollte aber diese Befürchtung nicht zutreffen, so könnte man doch die Resultate mit dem vom Strahlungsgesetz geforderten allgemeinen Wachsen in Einklang bringen. Die A_λ für die betreffenden Wellenlängen sind nämlich größer als A. Daß A mit der Temperatur wächst, darin drückt sich die Annäherung der Metallstrahlung an die schwarze Strahlung aus; diese Annäherung könnte sich also auch so zeigen, daß neben dem allgemeinen Wachsen der A_λ, wie dies für längere Wellen bei Wolfram festgestellt wurde, zuerst eine Erniedrigung der A_λ für diejenigen Wellenlängen stattfindet, für welche infolge irgend einer Selektivität ein höherer Wert existiert — wodurch die Zusammensetzung des Spektrums sich dem schwarzen nähert —, bei weiterer Erhöhung die A_λ dann auch für diese Wellenlängen wachsen würden. Dies würde bedeuten, daß bei Erhöhung der Temperatur die Körper zuerst „grau“ werden, um dann mit steigender Temperatur immer schwärzer und schwärzer zu erscheinen. In solchen Fällen, wo A_λ von der Temperatur unabhängig ist, gilt dieser Zustand angenähert, und für diese Wellenlängen würde wahrscheinlich dann bei genügend großer Temperaturerhöhung ein weiteres Wachsen von A_λ mit der Temperatur bemerkbar sein. Man kann sich die Sache übrigens noch folgendermaßen vorstellen: Bei Erhöhung der Temperatur verschiebt sich die Lage des Energiemaximums nach kürzeren Wellen. Der oben erwähnte Mittelwert $A_{\lambda m}$, der mit A zusammenfällt, wird in der Nähe von $A_{\lambda \max}$ liegen. Soll also das neue Strahlungsgesetz richtig sein, so müssen die A_λ-Werte, wenn sie bei niedrigerer Temperatur größer sind als der Mittelwert $A = A_{\lambda m}$, sich diesem Werte nähern, d. h. fallen, darüber hinaus aber wachsen.

3. Wenn die neue Strahlungsgleichung richtig ist, so muß sie das Lummersche Gesetz, welches sich für nicht allzu hohe Temperaturen gut bewährt, in sich enthalten. Das ist in der Tat der Fall; schreiben

* l. c. S. 183.

wir nämlich in Gleichung (6) den Klammerausdruck in Reihenform, so erhalten wir

$$E_m = \sigma T^4 \left(\alpha T - \frac{\alpha^2}{2} T^2 + \frac{\alpha^3}{2 \cdot 3} T^3 - \cdots \right). \tag{11}$$

Da α im allgemeinen eine kleine Zahl ist, so kann man hier, für nicht allzu hohe Temperaturen, die höheren Glieder vernachlässigen, und wir erhalten

$$E_m = \alpha \sigma T^5, \tag{12}$$

und das ist das Lummersche Gesetz. Das Lummersche Gesetz ist also in der Tat als erste Annäherung im neuen Gesetz enthalten; wir verstehen hieraus, daß das Lummersche Gesetz für niedrigere Temperaturen sich ziemlich gut bewähren muß, dagegen für höhere Temperaturen versagt, weil hier die höheren Glieder nicht mehr zu vernachlässigen sind.

Die Lummersche Strahlungskonstante enthält somit die neue Konstante α in sich:

$$\sigma_m = \alpha \sigma, \quad \alpha = \frac{\sigma_m}{\sigma} \quad (n = 5). \tag{13}$$

Dies gestattet uns, wenn σ_m bekannt ist und keine anderen Daten zur Verfügung stehen, die Konstante α aus der Lummerschen schätzungsweise zu bestimmen; so erhalten wir annähernd für Osmium aus

$$\sigma_m = 1{,}47 \cdot 10^{-6} \,\mathrm{cal\,cm^{-2}}: \; \alpha = 1{,}076 \cdot 10^{-7}.$$

Nach diesem Schema ergibt sich für Wolfram, Tantal und Platin

$$\alpha_W = 1{,}266 \cdot 10^{-4}, \quad \alpha_{Ta} = 1{,}332 \cdot 10^{-4}, \quad \alpha_{Pt} = 1{,}157 \cdot 10^{-4},$$

also zumeist niedriger, als nach der exakten Ausrechnung.

Übrigens erhält auch in der Aschkinassschen Theorie die Gleichung für die Gesamtstrahlung die Form (12). Dort ist

$$E_m = \frac{\sqrt{\varrho_0}}{2895} \sigma T^5.$$

Hiernach also wäre

$$\alpha = \frac{\sqrt{\varrho_0}}{2895},$$

wo ϱ_0 den Widerstand für einen Draht von 100 cm Länge und 1 mm² Querschnitt bei 0° C bedeutet. Die Berechnung nach dieser Formel stimmt ungefähr für Platin, indem man so für α_{Pt} $1{,}135 \cdot 10^{-4}$ findet. Für Wolfram aber stimmt sie nur in der Größenordnung, indem man so für α_W $0{,}782 \cdot 10^{-4}$ erhält, was ungefähr 50 % zu klein ist. Dieser

Beziehung ist also keine besondere Bedeutung zuzuschreiben, wie überhaupt infolge der nur ganz beschränkten Gültigkeit der Voraussetzungen dieser Theorie ihr nur der Wert einer ganz rohen Annäherung zufällt. Damit soll aber nicht gesagt sein, daß zwischen ϱ und α überhaupt kein Zusammenhang bestehen kann; es ist sogar wahrscheinlich, daß irgend ein Zusammenhang stattfindet, er wird aber eine andere Form haben wie der eben erwähnte.

4. Aus der Strahlungsgleichung (6) folgt, daß der Exponent der Lummerschen Gleichung n sich zwischen 5 und 4 bewegen muß. Für niedrigere Temperaturen folgt aus (12), daß $n = 5$. Ganz allgemein kann man setzen:

$$\sigma_m T^n = \sigma T^4 (1 - e^{-\alpha T}).$$

Hieraus folgt:

$$n = 4 + \frac{1}{\log T}\left\{\log \frac{\sigma}{\sigma_m} + \log (1 - e^{-\alpha T})\right\}. \tag{14}$$

Der Grenzwert dieses Ausdrucks für $T = \infty$ ist 4, wie es infolge Annäherung an die schwarze Strahlung auch sein muß. Die Gleichung (14) drückt übrigens die Temperaturfunktion von n bei festgehaltenem σ_m aus.

In ähnlicher Weise findet man, daß bei festgehaltenem n, z. B. $n = 5$, σ_m mit der Temperatur unbegrenzt fallen muß; denn es wird dann

$$\sigma_m T^5 = \sigma T^4 (1 - e^{-\alpha T})$$

oder

$$\sigma_m = \frac{\sigma}{T}(1 - e^{-\alpha T}), \tag{15}$$

d. h. σ_m ist ungefähr umgekehrt proportional der absoluten Temperatur.

5. Das neue Gesetz kann dazu dienen, aus der gemessenen Gesamtstrahlung die Temperatur zu berechnen. Hierzu eignet es sich besonders in der Form Gleichung (11).

$$E_m = \alpha \sigma T^5 - \tfrac{1}{2}\alpha^2 \sigma T^6 + \tfrac{1}{6}\alpha^3 \sigma T^7 - \cdots \tag{11a}$$

Die Berechnung kann nach einem Annäherungsverfahren geschehen. Wir erhalten der Reihe nach folgende Annäherungen:

$$T_{(1)} = \left(\frac{E_m}{\sigma}\right)^{1/4} = T_s, \tag{16}$$

das ist die „schwarze Temperatur“,

$$T_{(2)} = \left(\frac{E_m}{\alpha \sigma}\right)^{1/5} = T_L, \tag{17}$$

das ist die Temperatur, welche sich nach dem Lummerschen Gesetz ergibt, man könnte sie darum die „Lummersche Temperatur" nennen. Die dritte Annäherung wird

$$T_{(3)} = T_L \left(1 + \frac{\alpha}{2} T_L\right)^{1/5},$$

die vierte

$$T_{(4)} = \left(T_L^5 + \frac{\alpha}{2} T_{(3)}^6 - \frac{\alpha^2}{6} T_{(3)}^7\right)^{1/5} \text{ usw.}$$

Auf diese Weise habe ich aus den Daten der Gesamtstrahlung die Temperatur bei Platin und Wolfram berechnet; zumeist gibt die dritte Annäherung schon ziemlich gute Übereinstimmung, so daß man die mühsamen Rechnungen nicht weiter fortzuführen braucht.

Der angezeigte Weg zur Berechnung der wahren Temperatur aus der Gesamtstrahlung ist für die Praxis allerdings unbequem; man wird ein graphisches Verfahren vorziehen, welches z. B. folgendermaßen angelegt werden kann: Wenn wir zwei verschiedene Metalle nehmen, welche die Konstanten α_1 und α_2 haben, so werden die Metalle bei den beiden Temperaturen T_1 und T_2 die gleiche Gesamtstrahlung haben, für welche

$$T_1^4 (1 - e^{-\alpha_1 T_1}) = T_2^4 (1 - e^{-\alpha_2 T_2}).$$

Hieraus folgt:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{1 - e^{-\alpha_2 T_2}}{1 - e^{-\alpha_1 T_1}}\right)^{1/4} = \frac{A_{m_2 T_2}^{1/4}}{A_{m_1 T_1}^{1/4}}. \tag{18}$$

Wenn wir als Vergleichskörper den schwarzen Körper nehmen, so wird: $A_{m_1 T_1} = 1 - e^{-\alpha_1 T_1} = 1$; $(\alpha_1 = \alpha_s = \infty)$; $T_1 = T_s$ und $T_2 = T$, so daß

$$\frac{T_s}{T} = (1 - e^{-\alpha T})^{1/4} = A_T^{1/4}. \tag{19}$$

Legen wir also eine Kurve so an, daß gegen die Abszisse T_s die Werte T_s/T als Ordinaten aufgetragen werden, und berechnen wir T_s nach Gl. (16) oder entnehmen T_s einer besonders dazu konstruierten Kurve, so erhalten wir sehr bequem sofort T, die wahre Temperatur. Auf die eben angegebene Weise sind aus der gemessenen Gesamtstrahlung die Temperaturen berechnet, welche in der Tabelle 2 für Wolfram an einigen Stellen angegeben sind.

Es sei hier bemerkt, daß, wenn das eingeführte Strahlungsgesetz sich im weiteren als exakt bestätigen sollte, die darauf fußende Temperatur-

bestimmung anderen Methoden vorzuziehen sein wird, weil die auf Grund der A_i gefundenen Temperaturen wegen der unbekannten Temperaturfunktion dieser Größe eine gewisse Unsicherheit in sich schließen. Infolge des scheinbaren Fallens von α bei manchen Messungen kann man schließen, daß hohe Temperaturen bis jetzt oft überschätzt worden sind. Natürlich setzt die hier besprochene Methode die sichere Kenntnis der Konstante α voraus. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß sich für die Bestimmung von α auch von Strahlungsmessungen unabhängige Wege ergeben werden.

III.

Nun haben wir ein empirisches Gesetz für die Gesamtstrahlung, welches sich durch große Einfachheit auszeichnet, welches die experimentellen Werte gut wiedergibt und welches, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich ist, auch im übrigen allen Verhältnissen gerecht wird. Kann man ihm aber eine theoretische Bedeutung zuschreiben? Nun, in der Tat, man erhält leicht eine theoretische Deutung des Gesetzes, wenn man folgende zwei Hypothesen einführt:

1. In jedem warmen Körper befinden sich zwei Arten von Atomen oder Molekülen: strahlende oder aktive und nichtstrahlende oder inaktive; die aktiven sind zugleich die absorbierenden, die inaktiven, nichtstrahlenden sind die reflektierenden Atome. Hier werden also unter aktiven Teilchen solche verstanden, welche in einem gegebenen Augenblick entweder strahlen oder absorbieren, wobei sie auch in den inaktiven Zustand zurückkehren können, wofür aber eine entsprechende Anzahl der letzteren aktiviert wird.

2. Nennen wir die Gesamtzahl der Atome N, die der aktiven N_a, die der inaktiven N_i, so daß

$$N_a + N_i = N \tag{20}$$

oder

$$\frac{N_a}{N} + \frac{N_i}{N} = 1, \tag{21}$$

so besteht die zweite Hypothese darin, daß

$$\frac{N_a}{N} = A \quad \text{und} \quad \frac{N_i}{N} = R, \tag{22}$$

d. h. A bedeutet den Bruchteil der aktiven Atome, R den Bruchteil der inaktiven Atome bezogen auf die ihrer Gesamtzahl. Hiernach kann man auch A als das Maß des Aktivitätsgrades der Materie

betrachten; d. h. der Aktivitätsgrad ist gleich der allgemeinen Absorptionsfähigkeit. Bei dem schwarzen Körper ist $A = 1$, d. h. $N_a = N$; d. h. ein schwarzer Körper ist ein solcher, der das absolute Maximum aktiver Teilchen enthält. Zugleich ersieht man auch, da bei gegebener Temperatur A und R konstant sind, daß

$$\frac{N_a}{N_i} = \frac{A}{R} = \frac{A}{1-A} = K = f(T), \tag{23}$$

d. h. bei gegebener Temperatur herrscht zwischen strahlenden und nichtstrahlenden Atomen ein thermodynamisches Gleichgewicht, ähnlich wie bei chemischen Reaktionen, das sich aus den Daten der Gesamtstrahlung laut Gleichung (23) berechnen läßt. Hierbei steht K, wie bekannt, mit der Reaktionswärme, hier also mit der Aktivierungswärme im Zusammenhang. Es ist ersichtlich, daß das neue Strahlungsgesetz ein Ausfluß der atomaren Prozesse zwischen den beiden Atomarten ist.

Man findet nun leicht den physikalischen Inhalt des Strahlungsgesetzes folgendermaßen: nach Gleichung (10) und (22) ist

$$R = \frac{N_i}{N} = e^{-\alpha T}. \tag{24}$$

Differenzieren wir nach T, so wird

$$\frac{dR}{dT} = -\alpha e^{-\alpha T} = -\alpha R = -\alpha \frac{N_i}{N} \tag{24a}$$

oder

$$\frac{d\frac{N_i}{N}}{dT} = -\alpha \frac{N_i}{N}$$

oder, da N konstant,

$$\underline{dN_i = -\alpha N_i dT.} \tag{25}$$

Da auf der rechten Seite das Minuszeichen steht, bedeutet die Gl. (25): die durch die kleine Temperaturerhöhung dT bewirkte Abnahme in der Zahl der inaktiven Atome ist immer proportional der Zahl der noch anwesenden inaktiven Atome. Das ist dasselbe Gesetz, welches die monomolekularen chemischen Reaktionen, z. B. den radioaktiven Zerfall der Atome, beherrscht; der Unterschied ist nur der, daß dort die Abnahme infolge des Fortschreitens der Zeit, hier aber infolge der Erhöhung der Temperatur eintritt. Allerdings besteht der Unterschied, daß hier die Reaktion in doppeltem Sinne möglich ist, während dies dort im allgemeinen nicht der Fall ist. Man sieht, daß die Konstante α, welche je nach der Art des Materials diesen Prozeß quanti-

tativ regelt, wahrscheinlich eine fundamentale Atomkonstante sein wird, welche von der Struktur und vielleicht von der Stabilität des Atoms abhängt. Nach den wenigen Daten zu urteilen, scheint zu folgen, daß α von der Stellung des Elements im periodischen System abhängt. Es muß Aufgabe künftiger Forschung sein, diese Beziehungen aufzuspüren. Man könnte vielleicht passend die Konstante α die Atomaktivierungskonstante nennen.

Es sei hier noch zwischengeschaltet, daß man durch Integration der Gleichung (24a) eine etwas allgemeinere Form der Strahlungsgleichung erhalten kann; es wird nämlich

$$\frac{dR}{R} = -\alpha dT$$

oder

$$l.R = -\alpha T + l.R_0,$$

d. h.

$$R = R_0 e^{-\alpha T}, \tag{26}$$

und die Gesamtstrahlung

$$E_m = \sigma T^4 (1 - R_0 e^{-\alpha T}); \tag{27}$$

während also die Integrationskonstante bei reinen Metallen gleich 1 angenommen werden muß, scheint das nicht bei jedem Körper zuzutreffen. Dies ist vielleicht der Fall bei Kohle, wo wahrscheinlich $R_0 < 1$.

Man findet hiernach sofort den vollen physikalischen Inhalt des neuen Strahlungsgesetzes. Wenn nämlich infolge der Temperaturerhöhung von dT die Anzahl der inaktiven Atome um dN_i abnimmt, so nimmt die Anzahl der aktiven Atome um denselben Betrag zu; d. h. die Anzahl sämtlicher aktiver Atome wird

$$N_a = \int_0^T dN_a = \int_0^T \alpha N_i dT; \tag{28}$$

die Ausführung der Integration ergibt

$$N_a = AN = N(1 - e^{-\alpha T}); \tag{29}$$

multiplizieren wir beide Seiten mit σT^4, so wird

$$N_a \sigma T^4 = AN\sigma T^4 = N(1 - e^{-\alpha T})\sigma T^4; \tag{30}$$

die jetzt erhaltene Gleichung unterscheidet sich von unserer Strahlungsgleichung nur darin, daß sie mit einem konstanten Faktor N multipliziert ist. Dividieren wir beide Seiten durch diesen Faktor, so erhalten wir die Strahlungsgleichung in ihrer ursprünglichen Form zurück:

$$\frac{N_a}{N}\sigma T^4 = A\sigma T^4 = (1 - e^{-\alpha T})\sigma T^4 = E_m. \tag{31}$$

Damit ist gezeigt, daß die neue Strahlungsgleichung aus der Annahme eines monoatomaren Umwandlungsprozesses [Gleichung (25)] theoretisch ableitbar ist. Der physikalische Inhalt des neuen Strahlungsgesetzes besteht also darin, daß der strahlende Anteil eines beliebigen Körpers das Stefan-Boltzmannsche Gesetz befolgt. Da die Anzahl der aktiven Atome mit der Temperatur ständig wächst, so gibt dies zugleich die Erklärung dafür, warum sich die Strahlung jedes beliebigen Körpers mit wachsender Temperatur der des schwarzen Körpers nähert.

Wir sprachen eben von einem beliebigen Körper, haben damit also unsere Schlüsse verallgemeinert. Dies ist jedoch gerechtfertigt, indem das Strahlungsgesetz ja in seiner allgemeinen Form $E_m = A\,\sigma\,T^4$ lautet [Gleichung (4)]: außerdem haben wir ganz allgemein angenommen, daß immer $A = \frac{N_a}{N}$ ist. Es kommt also gar nicht auf die Temperaturfunktion $A = f(T)$ an. Bei reinen Metallen ist diese Funktion besonders einfach, bei zusammengesetzten Körpern kann sie aber viel verwickelter sein. Jetzt verstehen wir auch, warum bei diesen Körpern das Strahlungsgesetz der reinen Metalle nicht gelten kann. Einfach darum nicht, weil es sich dort nicht mehr um monoatomare, sondern um Prozesse höherer molekularer Ordnung handelt. Die Aufstellung der richtigen Reaktionsgleichung, wofür die Verhältnisse der Gesamtstrahlung maßgebend sein müssen, wird dann in jedem einzelnen Falle zur richtigen Strahlungsgleichung führen.

Aus den bisherigen Darlegungen stellt sich zugleich heraus, daß dem Lummerschen Gesetz auch ein bisher nicht verstandener, nun aber klar gewordener tieferer physikalischer Sinn innewohnt. Die Gesamtstrahlung wächst zunächst darum stärker als mit der vierten Potenz der absoluten Temperatur, weil nicht nur die Strahlung des strahlenden Anteils mit der vierten Potenz der absoluten Temperatur wächst, sondern zugleich damit auch dieser Anteil selbst. Zuerst beinahe proportional mit der Temperatur, darum erscheint die $4 + 1 = 5$te Potenz, da die Anzahl der noch immer inaktiven Atome später fortwährend kleiner wird, immer langsamer, und dadurch nähert sich der Exponent asymptotisch der 4.

Diesen Ergebnissen sei noch folgendes zugefügt. Beim schwarzen Körper wächst die Energie derjenigen Wellenlänge, bei welcher das Maximum der Energiekurve liegt, mit der fünften Potenz der absoluten Temperatur; beim Platinmetall wächst sie nach Lummer mit der sechsten

Potenz, und wahrscheinlich trifft dies auch bei anderen Metallen zu. Da nach unseren früheren Darlegungen jedes $A_{\lambda T}$ mit der Temperatur wachsen muß, so wird man erwarten, daß die Anzahl derjenigen aktiven Atome, welche dieses Energiemaximum hervorbringen, besonders stark wachsen wird. Hieraus ergibt sich, daß die Strahlungsintensität des Energiemaximums schneller als beim schwarzen Körper ansteigen wird, und so ist dies zweite Lummersche Gesetz auch eine Folge unserer bisherigen Betrachtungen. Aber ebenso wie das erste Lummersche Gesetz nur für ein beschränktes Temperaturgebiet gültig ist, ist dies für das zweite zu erwarten, weil sich die maximale Energie bei Erhöhung der Temperatur der des schwarzen Körpers nähern muß. Darum wird es wahrscheinlich, daß für das Energiemaximum der Metalle ein ähnliches Gesetz gültig sein wird wie für die Gesamtstrahlung, d. h. daß

$$E_{m\lambda_{max}} = KT^b(1 - e^{-\alpha' T}) \tag{32}$$

sein wird, wo K die dem schwarzen Körper eigentümliche Konstante und α' die für das Energiemaximum gültige, von dem Material abhängige Konstante bedeutet. Es ist ersichtlich, daß

$$1 - e^{-\alpha' T} = A_{\lambda_{max}}.$$

Zur Prüfung dieser Annahme stehen mir nur Angaben über Platin zur Verfügung, welche ebenfalls aus dem Buche von Lummer stammen*. Die Berechnung von α' aus diesen Messungen bestätigt diese Vermutung,

Tabelle 13. Platin. Lummer.

$$E_{m\lambda_{max}} = (1 - e^{-\alpha' T})\, E_{s\lambda_{max}};$$
$$E_{s\lambda_{max}} = 1{,}6159 \cdot 10^{-14}\, T^5.$$

1	2	3	4	5	6
T °K	$E_{s_{max}}$	$E_{m_{max}}$	$A_{\lambda_{max}}$	$R_{\lambda_{max}}$	$10^4\,\alpha'$
802	5,361	0,94	0,1753	0,8247	2,404
1152	32,783	8,40	0,2562	0,7438	2,041
1278	55,086	15,79	0,2866	0,7134	2,643
1388	83,241	24,41	0,2932	0,7068	2,501
1489	118,20	36,36	0,3076	0,6924	2,469
1689	222,095	75,96	0,3420	0,6580	2,478
1845	345,44	137,0	0,3966	0,6034	2,738
				Mittel:	2,470

* l. c. S. 120.

indem α' sich als ziemlich konstant erweist; auch fallen die meisten Punkte von $\log R_{\lambda_{max}} = f(T)$ auf eine Gerade (Tabelle 13 und Fig. 5).

Es ist hier zu bemerken, daß also ein konstantes α' nicht für eine gewisse bestimmte Wellenlänge gilt, sondern für eine solche, welche sich gesetzmäßig mit der Temperatur ändert. Da das Gesetz des Energiemaximums ein Spezialfall des Wienschen Verschiebungsgesetzes ist, so ist hierdurch wahrscheinlich gemacht, daß im allgemeinen für solche λ bzw. ν konstante α_λ' bzw. α_ν' gelten werden, für welche also λT oder ν/T konstant sind. Dies steht auch im Einklang mit unserer Auffassung von der Veränderung der Anzahl der aktiven Atome mit der Temperatur. Bei

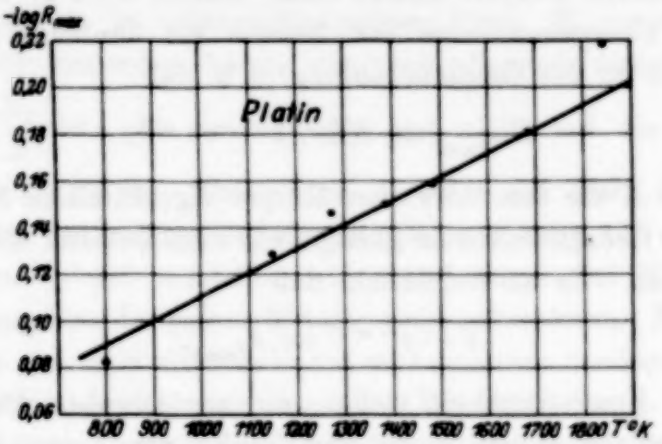


Fig. 5.

Temperaturänderung treten nach dem Wienschen Verschiebungsgesetz die Oszillatoren von der Schwingungszahl ν in eine andere Schwingungszahl ν', wobei

$$\frac{\nu}{T} = \frac{\nu'}{T'} \qquad \text{oder} \qquad \lambda T = \lambda' T';$$

wenn also ein Gesetz von der Form

$$E_{\nu_m} = (1 - e^{-\alpha' T})\, E_{\nu_s}$$

für solche ν besteht, für welche ν/T konstant ist, so handelt es sich immer um dieselben Oszillatoren, d. h. aktiven Atome; und da die Anzahl derselben in der hier angegebenen Weise sich mit der Temperatur ändert, so wird es auch nicht befremden, daß für jede bestimmte Gruppe dieser Atome ein ähnliches Gesetz gilt. Das gibt uns zu hoffen, daß von diesem Punkte aus auch die allgemeine Spektralgleichung der Metalle wird gefunden werden können. Da mit der Temperatur sich das Energimaximum nach kürzeren Wellenlängen verschiebt, und da nach dem Vorhergehenden

die Anzahl derjenigen strahlenden Atome, welche das Energiemaximum hervorrufen, besonders stark wächst, so muß die Intensität der Energie der kürzeren Wellenlängen bei einem Metall mit der Temperatur verhältnismäßig rascher wachsen als beim schwarzen Körper; dadurch kann eine Selektivität vorgetäuscht werden. Es ist also möglich, daß die Selektivität der Metallstrahlung keine echte ist.

Ähnliche Verhältnisse wie bei dem Energiemaximum sind zu erwarten betreffs des Wienschen Verschiebungsgesetzes $\lambda_{max} T = \text{const}$. Für Platinmetall hat Lummer gefunden, daß die Konstante dieses Gesetzes einen anderen Wert hat als beim schwarzen Körper; die Konstante soll auch nach der Aschkinassschen Theorie für jedes Metall, je nach seinem spezifischen Widerstand, einen individuellen Wert haben. Aus analogen Gründen wie beim Energiemaximum wird es sich aber hier überhaupt um keine Konstante handeln, sondern das Gesetz wird wahrscheinlich eine dem vorigen ähnliche Form haben, d. h.

$$\lambda_{max_m} T = \beta (1 - e^{-\alpha'' T}), \tag{33}$$

wo β die Konstante des Wienschen Gesetzes für den schwarzen Körper bedeutet. Dies wird auch durch die Lummerschen Messungen an Platin bestätigt*. Wenn wir nämlich die Lummerschen Messungen genauer ansehen, so bemerken wir, daß $\lambda_{max} T$ eigentlich nicht konstant ist, sondern die Werte, mit Ausnahme des letzten, mit der Temperatur fortwährend steigen. Aus diesen Messungen läßt sich α'' berechnen. Die Resultate bringt folgende Tabelle.

Tabelle 14. Platin. Lummer.

1	2	3	4	5	6
T °K	λ_{max} μ	$\beta_m = \lambda_{max} T$	$\frac{\beta_m}{\beta}$	$1 - \frac{\beta_m}{\beta}$	$10^3 \alpha''$
802	(3,20)	(2566)	(0,8875)	(0,1125)	(2,725)
1152	2,25	2592	0,8969	0,1031	1,973
1278	2,02	2582	0,8934	0,1066	1,752
1388	1,90	2637	0,9125	0,0875	1,755
1489	1,80	2680	0,9273	0,0727	1,761
1689	1,59	2685	0,9291	0,0709	1,567
1845	(1,40)	(2581)	(0,8931)	(0,1069)	(1,212)

$\beta_m = \beta (1 - e^{-\alpha'' T})$; $\beta = 2890$. Mittel: 1,762

Ausgenommen die erste und letzte Zahl, sieht man also, daß α'' für Pt konstant ist. Zur Klärung dieser Fragen wäre es erwünscht, die Energie-

* l. c. S. 120.

verteilung in den Spektren der verschiedenen Metalle bei verschiedenen Temperaturen einem eingehenden Studium zu unterwerfen.

Nun kehren wir noch kurz zu der Atomaktivierungskonstante zurück; aus Gleichung (25) folgt:

$$\alpha = -\frac{1}{N_i}\frac{dN_i}{dT} = -\frac{1}{R}\frac{dR}{dT}, \tag{34}$$

oder da der Abnahme der inaktiven Atome um dN_i eine ebenso große Zunahme dN_a der aktiven Atome entspricht, so ist

$$\alpha = \frac{1}{N_i}\frac{dN_a}{dT} = \frac{1}{R}\frac{dA}{dT}, \tag{34a}$$

d. h. α bedeutet den auf ein Grammatom inaktiver Atome bezogenen Temperaturkoeffizienten der Konzentrationsänderung der aktiven Atome. Die Verhältnisse der Gesamtstrahlung zeigen, daß dieser Temperaturkoeffizient bei reinen Metallen konstant, also von der Temperatur unabhängig ist und nur vom Material abhängt.

Es liegt sehr nahe, zu vermuten, daß die Bedeutung der α, A, R bzw. $\frac{A}{R} = K$ nicht allein auf die Fragen der Wärmestrahlung beschränkt ist. In der Tat, es müssen sämtliche physikalischen und chemischen Verhältnisse durch den Aktivitätsgrad der Materie bestimmt sein, möge diese Aktivierung in einer Anregung oder Ionisierung, d. h. im Abdissoziieren von Elektronen bestehen. Es ist überhaupt wahrscheinlich, daß bei den meisten Prozessen zwischen Atomen oder Molekülen der Aktivierungsgrad eine nicht minder wichtige Rolle spielt, als selbst die Bewegung der Teilchen. Das Wesen der Wärme begreifen wir nur dann erst vollkommen, wenn wir es als nicht nur in der Bewegung der kleinsten Teilchen, sondern in der gleichzeitigen Aktivierung, Auflockerung, Dissoziation dieser Teilchen bestehend ansehen. Und der absolute Nullpunkt ist nicht nur dadurch charakterisiert, daß dort jede molekulare Bewegung aufhört, sondern noch dadurch, daß sämtliche Teilchen den minimalen Aktivitätsgrad haben. Die Bedeutung der vorhergehenden Darlegungen besteht also darin, daß sie einen neuen Weg zur Bestimmung des Aktivitätsgrades aus der Gesamtstrahlung eröffnet. Es ist dann Aufgabe der künftigen Forschung, die so gewonnene Kenntnis der Aktivitätsgrade auf anderen Gebieten zu verwerten. Auf alle Fälle zeigt sich, daß das Studium der Gesamtstrahlung der verschiedenen einfachen wie zusammengesetzten Körper ein großes theoretisches Interesse bietet, und es eröffnet sich damit ein neues, unübersehbares Feld für weitere Forschungen. Natürlich

werden in den meisten Fällen hierzu noch spezielle Untersuchungsmethoden auszubilden sein.

Es kann nicht Absicht der vorliegenden Arbeit sein, auf diesem Gebiete weiter vorzudringen, es sei nur bemerkt, daß es mir auf dieser Grundlage bereits gelungen ist, auf anderen Gebieten, so in der Deutung der spezifischen Wärmen bei hohen Temperaturen, in der Elektronentheorie der Metalle bemerkenswerte Resultate zu erhalten, über welche ich binnen kurzem berichten zu können hoffe.

Zusammenfassung.

1. Die Gesamtstrahlung der reinen Metalle läßt sich durch

$$E_m = \sigma T^4 (1 - e^{-\alpha T})$$

darstellen, wo α eine charakteristische Materialkonstante ist (Atomaktivierungskonstante). Die Gültigkeit dieses Gesetzes wird für die Metalle Wolfram, Molybdän, Platin, Silber und Nickel an dem vorhandenen Versuchsmaterial gezeigt. Die angenäherten Werte der Konstante α sind:

Ni: $1{,}65 \cdot 10^{-4}$, Ag: $1{,}20 \cdot 10^{-4}$(?), Mo: $1{,}18 \cdot 10^{-4}$, Ta: $1{,}31 \cdot 10^{-4}$,
W: $1{,}47 \cdot 10^{-4}$, Os: $1{,}08 \cdot 10^{-4}$(?), Pt: $1{,}25 \cdot 10^{-4}$.

2. Die Lummersche Gleichung für die Gesamtstrahlung ist als erste Annäherung im neuen Strahlungsgesetz enthalten.

3. Beim Nullpunkt der absoluten Temperatur müssen die reinen Metalle vollkommene Spiegel werden.

4. Bei wachsender Temperatur müssen die Absorptionsfähigkeiten für sämtliche Wellenlängen sich der 1 unbegrenzt annähern, wodurch die gesamte Strahlung sich dem schwarzen Körper unbegrenzt nähert.

5. Das Strahlungsgesetz läßt sich theoretisch deuten, wenn man annimmt, daß

a) in jedem warmen Körper zweierlei Atome oder Moleküle, strahlende aktive und nichtstrahlende inaktive, existieren;

b) die Anzahl der aktiven Atome N_a durch $A = \frac{N_a}{N}$ (Aktivitätsgrad) und der inaktiven N_i durch

$$R = 1 - A = \frac{N_i}{N}$$

bestimmt ist. Zwischen beiden Arten von Atomen besteht bei gegebener Temperatur ein thermodynamisches Gleichgewicht, welches durch

$$\frac{A}{R} = K = f(T)$$

gegeben ist.

6. Das in der Strahlungsgleichung vorhandene Glied $e^{-\alpha T}$ rührt daher, daß die durch eine kleine Temperaturänderung hervorgebrachte Änderung in der Anzahl der inaktiven Teilchen immer proportional der Anzahl der noch vorhandenen inaktiven Teilchen ist. Bei Körpern, wo α nicht konstant ist, deutet dies auf Prozesse höherer als monomolekularer Ordnung.

7. Das neue Strahlungsgesetz besagt, daß in dem wärmestrahlenden Körper der strahlende Anteil dem Stefan-Boltzmann-Gesetz folgt, dieser Anteil ist aber gleich dem Bruchteil der aktiven Atome.

8. Das Lummersche Strahlungsgesetz rührt daher, daß mit der Temperatur nicht nur die Strahlung des strahlenden Anteils mit der vierten Potenz der Temperatur steigt, sondern zugleich auch die Anzahl der strahlenden Teilchen.

9. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß für das Maximum der Strahlungsintensität und für das Wiensche Verschiebungsgesetz Gesetze bei reinen Metallen von demselben Typ bestehen wie für die Gesamtstrahlung.

10. Die Atomaktivierungskonstante α hat die Bedeutung eines Temperaturkoeffizienten. Ihre Bedeutung wird sich wahrscheinlich auf alle physikalischen und chemischen Prozesse erstrecken, welche von der Temperatur abhängen.

Einen Teil der Rechnungen sowie die Diagramme hat Herr Ing. E. Fedoroff ausgeführt, wofür ich hier meinen besten Dank ausspreche.

Leningrad, Phys. Lab. d. Staatl. Glühl.-Fabr. „Swetlana“, März 1928.

Zur Frage nach der oberen Grenze für die Masse eines Sterns.

Von **G. I. Pokrowski** in Moskau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 8. Mai 1928.)

Es wird hier folgende Eigenschaft der oberen Grenze für die Masse von Fixsternen betrachtet. Würde man die maximale Masse bis zur Dichte des Atomkernes zusammendrängen, so würde das Gravitationspotential an ihrer Oberfläche den Wert C^2 erreichen. In diesem Falle könnte keine Energie diese Masse verlassen. Die Existenz einer oberen Grenze für die Masse von Fixsternen deutet darauf, daß ein solches Potential in keinem Falle erreicht werden kann.

Das Gravitationsgesetz bedingt, daß die Vereinigung gewisser diskreter Massen in eine einzige kompakte Masse und die Verdichtung der letzten die freie Energie des Systems verkleinert. Daraus folgt, daß, unter anderen gleichen Bedingungen, die Wahrscheinlichkeit W, eine kompakte Masse M bzw. einen Stern mit der entsprechenden Masse zu beobachten, beim Wachsen von M sich vergrößert; es ist also

$$\frac{dW}{dM} > 0. \tag{1}$$

Außerdem muß bemerkt werden, daß die Erforschung der Sterne mit größeren Massen im allgemeinen leichter ist als diejenige solcher mit kleineren Massen, weil die absolute Helligkeit der Sterne bei der Vergrößerung ihrer Masse stark zunimmt*. Obwohl die Sternstatistik bezüglich der Massen nicht besonders reich an Zahlen ist**, kann man doch annehmen, daß die größten Massen schon jetzt mit gewisser Annäherung bekannt sind.

In Fig. 1 ist eine Kurve konstruiert, die die gesamte Masse S der Sterne mit den Massen zwischen M und $M + dM$ als Funktion des Logarithmus ihrer einzelnen Massen M darstellt***.

Die Kurve weist einen starken Anstieg auf, was der Beziehung (1) entspricht. Doch ist der Anstieg nur bis $\lg M = 34{,}8$ zu bemerken. Bei diesem Werte bricht die Kurve ab, und weiter sind keine Sterne mehr zu beobachten****. Man kann vielleicht an dem raschen Anstieg der

* A. Eddington, The Internal Constitution of the Stars. Cambridge 1926.

** Es ist bis jetzt die Masse an etwa 45 Sternen gemessen worden.

*** Die Werte von M sind von A. Eddington, l. c., entnommen.

**** Eine Ausnahme bildet 27 Canis Majoris (vgl. O. Struve, Astrophys. Journ. **65**, 273, 1927), doch ist dieser Fall ganz vereinzelt, und die Masse ist nicht weit von der Grenze entfernt.

Kurve noch zweifeln. Weitere Entdeckungen schwacher Sterne können hier die Kurve in gewissem Maße verflachen. Dagegen kann der steile Abfall beim Übergang zu größeren Massen, wie aus dem Gesagten ersichtlich ist, kaum bezweifelt werden. Somit muß hier eine Ursache existieren, welche diesen oberen Wert für die Sternmasse bedingt. Eine bemerkenswerte Eigenschaft dieser Grenze zu beschreiben, bildet das Ziel dieser Mitteilung.

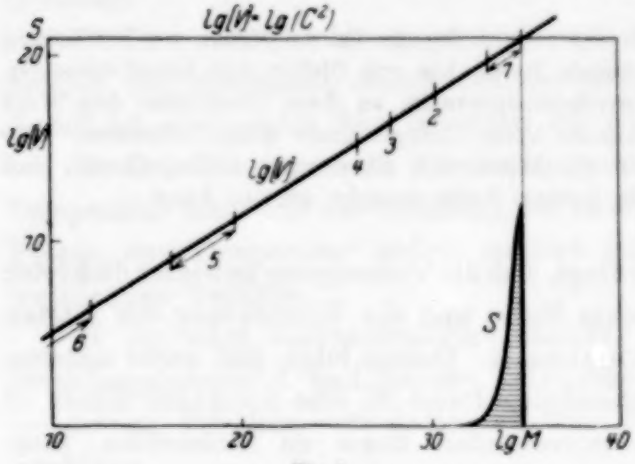


Fig. 1.
1. Fixsterne, 2. Jupiter, 3. Erde, 4. Mond, 5. Asteroiden, 6. Meteore.

Die Dichten der Sterne sind sehr verschieden. Zuweilen können sie sehr groß werden. So hat z. B. der Trabant vom Sirius (Sirius B) die mittlere Dichte von der Größenordnung $5 \cdot 10^4$*. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß die Verhältnisse bezüglich der Dichte auf den Sternen ganz andere sein können als auf der Oberfläche der Erde. Doch darf vermutet werden, daß die maximale Dichte, welche irgend eine Materie erreichen kann, nicht größer ist als die Dichte ϱ von Atomkernen. Es kann angenähert angenommen werden, daß

$$\varrho = 4 \cdot 10^{13 \pm 1}\ \mathrm{g/cm^3}$$

ist**. Das ist somit die obere Grenze für die Dichte jeder möglichen Masse. Wir betrachten jetzt den Fall, daß die maximale Masse ($\lg M = 34{,}8$) sich bis zur Atomkerndichte verdichtet, und berechnen das Gravitationspotential $V_{\max}$ auf der Oberfläche dieser Masse unter der Annahme einer kugeligen Form. Wie bekannt, ist

$$V_{\max} = -K\frac{M}{r}, \tag{2}$$

wo K die Gravitationskonstante und r den Halbmesser der Kugel bedeuten. Daraus folgt, daß

$$V_{\max} = -\Pi M^{2/3} \tag{3}$$

ist, wobei:

$$\Pi = K\,(\tfrac{4}{3}\pi\varrho)^{1/3}. \tag{4}$$

* A. Eddington, l. c.; W. S. Adams, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 382, 1925.
** Vgl. Darwin, Proc. Phys. Soc. London **39**, 359, 1927.

Nimmt man an, daß:

$$\lg M = 34{,}78,$$
$$\varrho = 4 \cdot 10^{13 \pm 1},$$
$$K = 6{,}68 \cdot 10^{-8}\,*,$$

so erhält man:

$$\lg [V_{max}] = 20{,}8 \pm 0{,}3.$$

Dieser Wert stimmt in den Fehlergrenzen mit

$$\lg (c^2) = 20{,}9$$

überein.

Daraus kann man den Schluß ziehen, daß

$$V_{max} = -c^2$$

ist. Bei einem solchen Werte des Gravitationspotentials kann keine Energie die Oberfläche der Masse verlassen, denn die Masse jedes Energiequantums $\frac{h\nu}{c^2}$, mit diesem Potential multipliziert, ergibt die Energie $h\nu$ des Quantums. Das entsprechende Gravitationsfeld müßte dabei eine außerordentlich große Krümmung des Raumes um diese Masse hervorrufen. In Fig. 1 gibt die entsprechende Kurve $\lg [V]$ als Funktion von $\lg M$ unter der Annahme maximaler Dichte. Die einzelnen Punkte entsprechen den Fixsternen und anderen Himmelskörpern. Es ist ersichtlich, daß die Punkte ziemlich gleichmäßig auf der Kurve verteilt sind bis zur Grenze, wenn $V = C^2$ wird.

Die experimentelle Tatsache, daß keine kompakte Masse die angezeigte Grenze übersteigt, deutet darauf hin, daß die Entstehung des kritischen Potentials unmöglich ist. Der Mechanismus aber, welcher die Massenbildung regelt, kann dadurch bisweilen noch nicht geklärt werden**.

Moskau, Phys. Inst. d. Techn. Hochschule, im April 1928.

---

* Alle Werte in CGS-Einheiten gemessen.

** Vgl. A. Eddington, l. c.

Zum Problem des Radiometers.

Von **Irma Bleibaum** in Berlin.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Mai 1928.)

Die theoretischen Ergebnisse von A. Einstein, G. Hettner und A. Sterntal (bzw. Th. Sexl) werden an Hand von vorliegendem experimentellen Material geprüft und gezeigt, daß die Deutung des Radiometereffektes durch einen Randeffekt für ein Druckgebiet, in welchem eine Gasströmung noch nicht vorhanden sein dürfte und für welches die mittlere freie Weglänge der Moleküle klein ist im Vergleich zu den Abmessungen des Radiometerflügels und seinen Entfernungen von festen Wandungen, es ermöglicht, eine Reihe von Radiometererscheinungen zwanglos zu erklären, was auf andere Weise kaum möglich ist, und daß sich der Effekt durch die von A. Einstein erhaltene Gleichung darstellen läßt.

In meiner Dissertation* habe ich durch experimentelle Versuche gezeigt, daß der Effekt bei Einplattenradiometern für höhere Drucke, für welche die mittlere freie Weglänge der Moleküle λ klein ist im Vergleich zu den Abmessungen des Radiometerflügels und seinen Entfernungen von den Gefäßwänden, ein Randeffekt ist, der dem Druck umgekehrt proportional ist, und daß sich die Effekte bei Benutzung verschiedener Gase gleicher Wärmeleitfähigkeit unter denselben Bedingungen wie die Quadrate der mittleren freien Weglängen der Gasmoleküle verhalten, der Radiometereffekt somit $p\lambda^2$ proportional gesetzt werden kann.

Nach Fertigstellung der Dissertation sind nun neue theoretische Arbeiten über das Radiometerproblem für hohe Drucke erschienen.

In der einen Arbeit, „Zur Theorie der Photophorese", behandelt G. Hettner** das Radiometerproblem für eine Kugel unter Zurückführung des Problems auf ein hydrodynamisches, da seine Theorie für das Zweiplattenradiometer*** unter Berücksichtigung einer materiellen Strömung zu einer befriedigenden Übereinstimmung mit dem Experiment geführt hatte. In einer anderen Arbeit entwickelt Th. Sexl**** eine allgemeingültige Radiometertheorie, indem er das Gas als ruhend betrachtet, und erhält für sehr niedrige Drucke die Knudsenformel für den Fall, daß der Akkommodationskoeffizient gleich „1" gesetzt wird. also ein Resultat, das einwandfrei ist; unter denselben Voraussetzungen berechnet A. Sterntal†

* Tübinger Dissertation 1926. Bezeichnet als l. c.

** G. Hettner, ZS. f. Phys. **37**, 179, 1926.

*** G. Hettner, ebenda **27**, 12, 1924.

**** Th. Sexl, Ann. d. Phys. **80**, 515, und **81**, 800, 1926.

† A. Sterntal, ZS. f. Phys. **39**, 341, 1926.

den Effekt für hohe Drucke unter Berücksichtigung der Oberflächenbeschaffenheit der beiden Seiten des Radiometerflügels.

Gegen die Zurückführung des Radiometerproblems auf ein hydrodynamisches durch G. Hettner läßt sich bei den hohen Drucken, welche er in Betracht zieht (Atmosphärendruck bis hinab zu 22 mm Hg), nichts einwenden. Das Radiometerproblem für solche Drucke, bei denen zweifellos eine materielle Strömung auftritt, ist damit gelöst und die Deutung der „Photophorese" durch einen Radiometereffekt nun völlig sichergestellt, da auch die letzte und stärkste Stütze der „Photophorese", nämlich die Druckunabhängigkeit derselben, unhaltbar geworden ist*.

G. Hettner ist aber der Ansicht, daß seine Betrachtungen auch auf die Flügelradiometer anwendbar sind, und stellt fest, daß alle früheren Überlegungen, bei denen das Gas als ruhend betrachtet wurde, nicht zum Ziele führen konnten. Diese Feststellung ist wohl nicht ganz berechtigt.

Bei dem Zweiplattenradiometer in der Form, wie es M. Czerny und G. Hettner** bei ihrem experimentellen Nachweis für die Hettnersche Theorie verwenden, und bei den benutzten Drucken ist der thermische Gleiteffekt unter Bildung einer Gasströmung wohl zweifellos die Ursache der Radiometerbewegung. Desgleichen ist es möglich, daß sich beim Zweiplattenradiometer in der üblichen Form eine materielle Strömung bei hohen Drucken ausbilden wird, wodurch der Gasdruck zwischen den Platten im Vergleich zu dem außerhalb derselben ein höherer sein und eine Abstoßung der bewegten Platte bewirken wird.

Ob aber diese materielle Strömung für solche Radiometer in Betracht kommt, deren Kurve ihr Maximum bei einem Drucke von etwa $2 \cdot 10^{-2}$ mm Hg hat, und ein Effekt bei einem Drucke von etwa $2 \cdot 10^{-1}$ mm Hg nur noch sehr gering ist, scheint fraglich zu sein. Es ist ebensogut möglich, daß im Falle des üblichen Zweiplattenradiometers in erster Linie der eigentliche Radiometereffekt, der als algebraische Summe der Bewegungsgrößen aufzufassen ist, die von den Gasmolekülen auf die beiden Seiten des Flügels übertragen werden, die Bewegung des Radiometerflügels hervorruft.

Beim Einplattenradiometer ist es aber wohl ziemlich ausgeschlossen, die Bewegung des Flügels auf eine materielle Strömung zurückzuführen.

---

* Die kürzlich erschienenen Versuche über die Druckabhängigkeit der Photophorese von J. Wattauch (Ann. d. Phys. **85**, 967, 1928) bestätigen das theoretische Ergebnis von G. Hettner.

** M. Czerny und G. Hettner, ZS. f. Phys. **30**, 258, 1924.

Bei einem Versuch, bei welchem nur ein äußerer Streifen eines berußten Radiometerflügels bestrahlt wurde, also ein Temperaturgefälle längs der Fläche vorhanden war, hätte nach den Überlegungen Hettners nur eine Bewegung des Flügels senkrecht zur Strahlung erfolgen dürfen (s. Fig. 1), wohingegen sich aber der Flügel in Richtung der Strahlung bewegte. In diesem Falle kommt also nur der eigentliche Radiometereffekt für die Bewegung des Flügels in Frage, so daß man wohl nicht fehlgeht, daß der thermische Gleiteffekt für das Einplattenradiometer überhaupt nicht in Betracht zu ziehen ist.

In seiner Arbeit „Zur Theorie des Radiometers“* weist aber G. Hettner darauf hin, daß beim Einplattenradiometer besondere Verhältnisse dadurch auftreten, daß die Dicke des Radiometerflügels klein ist

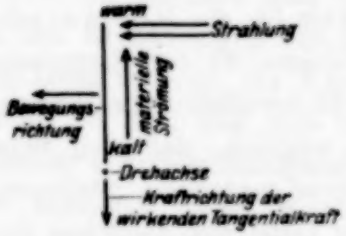


Fig. 1.

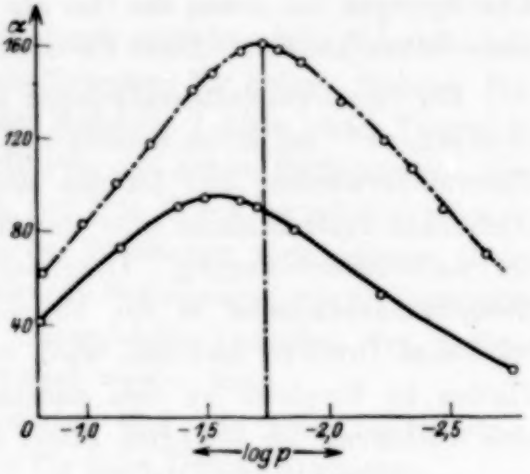


Fig. 2.

— · — Kurve, welche bei Bestrahlung der ganzen Fläche erhalten wurde.

——— Kurve, welche bei Bestrahlung des äußeren Streifens erhalten wurde.

im Verhältnis zu λ, der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle, also am Rande die Voraussetzung, daß die Abmessungen des Flügels groß im Vergleich zu λ sind, welche bei sämtlichen Untersuchungen gemacht wurde, nicht mehr erfüllt ist.

Daß es sich beim Einplattenradiometer nun in der Tat um einen Randeffekt handelt, wie es A. Einstein** in seiner Arbeit darlegt, läßt sich auch gut aus dem soeben angeführten Versuch erkennen. Die folgende Abbildung zeigt die Kurve, welche bei Bestrahlung des äußeren Streifens des Flügels erhalten wurde, sowie diejenige, welche man bei gleichmäßiger

* G. Hettner, ZS. f. Phys. **27**, 12, 1924.

** A. Einstein, ZS. f. Phys. **27**, 1, 1924.

Bestrahlung des Flügels erhält. Dabei wurde bei Bestrahlung des äußeren Streifens nur eine Blende in den Strahlengang eingeführt und sonst nichts an der Apparatur geändert.

Während der Effekt bei Bestrahlung des äußeren Streifens im Vergleich zu dem bei Bestrahlung der ganzen Fläche im niedrigen Druckgebiet verhältnismäßig gering ist, weichen die Effekte im höheren Druckgebiet nicht so erheblich voneinander ab. Für die Größe des Effektes bei hoher Verdünnung ist die ganze Fläche bestimmend, welche aber bei Streifenbestrahlung zum großen Teil eine niedrigere Temperatur hat, als wenn die Fläche gleichmäßig bestrahlt wird; für hohe Drucke aber, wo nur ein Rand von der Breite λ für den Effekt in Frage kommt, wird der Effekt nur wenig größer, wenn der ganze Radiometerflügel bestrahlt wird im Vergleich zur Streifenbestrahlung, da der Rand in der Nähe der Drehachse infolge des kurzen Hebelarmes den Effekt nur wenig verstärkt.

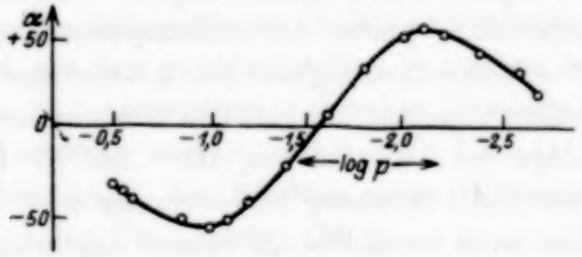


Fig. 3.

Für einen Randeffekt bei hohen Drucken, d. h. wenn die mittlere freie Weglänge der Moleküle klein ist im Vergleich zu den Dimensionen des Radiometerflügels und seinen Entfernungen von den Gefäßwänden, spricht am besten das experimentelle Ergebnis für ein geschwärztes, etwas der Lichtquelle konkav zugebogenes System*, für das die folgende Kurve erhalten wurde.

Die Ausschläge sind im höheren Druckgebiet negativ, während der Verlauf der Kurve im niedrigen Druckgebiet positiv ist. Am gebogenen Rande des Systems kommen für die Bewegung die Tangentialkomponenten der wirkenden Kräfte in Betracht, die auf beiden Seiten des Radiometersystems in gleicher Richtung wirken und eine Bewegung des Systems in Richtung des gebogenen Randes bewirken. Nach Knudsen wird jedes Flächenelement des gebogenen Randes von der Seite höherer Temperatur von schnelleren Molekülen getroffen als von der anderen, so daß es eine Tangentialkraft in der Richtung abnehmender Temperatur erfährt; da der

* l. c. S. 20.

Rand immer kühler als das Innere der Fläche ist, so muß sich das System in Richtung des gebogenen Randes bewegen. Weil nun das System konkav der Lichtquelle zugebogen war, ist der Effekt für eine schmale Randzone ein negativer, der um so mehr zur Geltung kommt, je schmaler der für den Effekt in Frage kommende Rand ist oder je kleiner die mittlere freie Weglänge der Moleküle wird; im niederen Druckgebiet kommt aber die ganze Fläche für den Effekt in Betracht, so daß der negative Effekt des gebogenen Randes durch den positiven überdeckt wird.

Nach G. Hettner* tritt bei Spitzen- oder Kantenwirkung eine materielle Strömung auf, und es könnte der Einwand erhoben werden, daß der negative Effekt im hohem Druckgebiet durch diese Strömung verursacht werde. Dem ist aber entgegenzuhalten, daß bei blanken, der Lichtquelle etwas konkav zugebogenen Aluminiumsystemen auch im niedrigen Druckgebiet ein negativer Effekt auftritt, so daß die erhaltene Radiometerkurve im ganzen Druckgebiet negativ verläuft. Ein positiver Effekt ist bei unberußten, planen Aluminiumsystemen kaum vorhanden, da wegen der guten Wärmeleitfähigkeit des Aluminiums die Vorder- und Rückseite des Systems ungefähr die gleichen Temperaturen besitzen. Die negativen Ausschläge bei Drucken von 10^{-2} bis 10^{-3} mm Hg können aber nicht durch materielle Strömung hervorgerufen sein; in diesem Druckgebiet muß das Gas wohl zweifellos als ruhend angesehen werden.

Es ist also nicht erforderlich, zur Erklärung dieser negativen Ausschläge im höheren Druckgebiet eine materielle Strömung heranzuziehen, und es ist dies daher auch wohl nicht in jedem Falle für den Radiometereffekt nötig, wo die mittlere freie Weglänge der Moleküle klein ist im Vergleich zu den Abmessungen des Radiometerflügels. Für höhere Drucke führt auch der Effekt nach der gaskinetischen Deutung, der eigentliche Radiometereffekt, zum Ziel, wenn man nach A. Einstein den Effekt als Randeffekt betrachtet.

Der Einwand von Th. Sexl hinsichtlich der Einsteinschen Betrachtungen, daß auf eine im linearen stationären Wärmestrom eingebettete, gegen die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle sehr kleine Kugel keine Kraft ausgeübt wird, wohingegen A. Einstein eine positive berechnet, ist zu Recht erfolgt. Aber deswegen ist die Einsteinsche Betrachtungsweise, besonders in Hinblick auf die experimentellen Ergebnisse, die deutlich für einen Randeffekt sprechen und in Übereinstimmung mit der Einsteinschen Endformel sind, nicht ohne weiteres von der Hand zu

* G. Hettner, ZS. f. Phys. **27**, 12, 1924.

weisen, zumal ja nur der Fall des einseitig erwärmten Blättchens für das Radiometerproblem in Frage kommt; es bedarf keiner grundlegenden Änderung in der Überlegung, wenn man annimmt, daß die betrachtete Elementarfläche auf der einen Seite eine höhere Temperatur als auf der anderen hat. Das Wesentliche scheint doch wohl bei dieser Betrachtungsweise der Gedanke zu sein, daß für die Kraftverhältnisse auf dem Rande von der Breite λ einer Fläche, welche groß ist im Vergleich zu λ, ein Übergang stattfinden muß von der Druckgleichheit im Innern der Fläche zu der Kraft, welche außerhalb der Fläche auf kleine Körper, d. h. klein im Vergleich zu λ, wirkt. A. Einstein betont noch ausdrücklich, daß seine Ableitung unter möglichst großer Vereinfachung der Verhältnisse vorgenommen ist und in erster Linie nur den Zweck verfolgt, über das Zustandekommen des Radiometereffektes bei höheren Drucken einige Klarheit zu schaffen, sein erhaltenes Resultat daher auch nur der Größenordnung nach Gültigkeit haben kann.

Wenn aber seine Betrachtungen in den wesentlichen Punkten richtig sind, so muß sich aus den experimentellen Versuchen nachweisen lassen, daß es sich beim Radiometereffekt bei hohen Drucken um einen Rand-, und keinen Flächeneffekt handelt, und daß die Einsteinsche Gleichung die richtige Abhängigkeit des Effektes vom Wärmestrom, vom Druck und von der Natur der Gase wiedergibt.

A. Den Nachweis, daß der Radiometereffekt für höhere Drucke in der Tat ein Randeffekt ist, habe ich in meiner Dissertation zu führen versucht.

B. Die Abhängigkeit vom Wärmestrom und vom Drucke ist in der Einsteinschen Gleichung

$$K = p \cdot \lambda \cdot \frac{\Delta T}{T}$$

durch ΔT gegeben, da das Produkt $p \cdot \lambda$ für alle Drucke und für ein und dasselbe Gas eine Konstante ist.

Nach Baule* ist nun

$$\Delta T = \frac{k \varkappa \frac{dT}{dx}}{p}, \qquad k = \frac{2\sqrt{2\pi}}{n+4} \sqrt{\frac{M \cdot T}{R}}.$$

1. Daß der Radiometereffekt mit $\varkappa \frac{dT}{dx}$ proportional geht, haben W. Gerlach und E. Madelung** experimentell nachgewiesen.

* B. Baule, Ann. d. Phys. **44**, 145, 1914.

** W. Gerlach und E. Madelung, ZS. f. Phys. **21**, 257, 1924.

2. Die Proportionalität von ΔT mit $1/p$ im hohen Druckgebiet zeigen annähernd die Meßreihen von M. Knudsen*, der die Temperaturdifferenz der feststehenden geheizten und der beweglichen Platte seines „absoluten Manometers" in Abhängigkeit vom Drucke gemessen hat. In der Fig. 4 sind die erhaltenen Resultate in Abhängigkeit von $1/p$ graphisch aufgetragen.

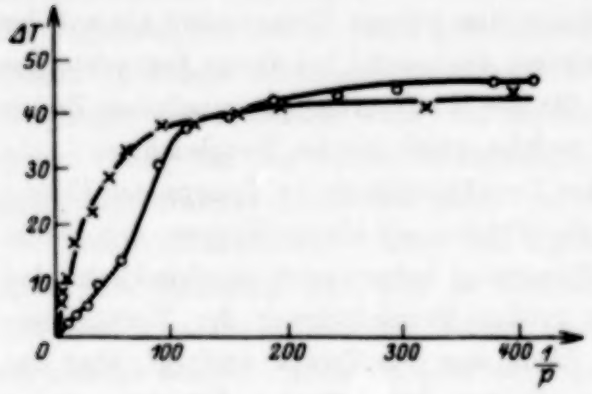


Fig. 4.

Neuere experimentelle Versuche über die Abhängigkeit von ΔT vom Drucke liegen leider noch nicht vor.

C. Die Abhängigkeit des Effektes von der Natur der Gase läßt sich erkennen, wenn man in der Gleichung

$$\Delta T = \frac{k' \sqrt{\frac{MT}{R}} \varkappa \frac{dT}{dx}}{p}$$

$\varkappa$ durch $\frac{15 R\eta}{M}$ ersetzt, wo $\eta = 0{,}78\,\lambda \cdot p \sqrt{\frac{M}{R \cdot T}}$; man erhält dann

$$\Delta T = k'' \lambda \frac{dT}{dx}$$

und

$$K = k'' p \cdot \lambda^2 \frac{dT}{dx} \cdot \frac{1}{T}.$$

Bei gleichem p und gleichem $\frac{dT}{dx}$ verhalten sich also die Effekte für verschiedene Gase wie die Quadrate der mittleren freien Weglängen der Gasmoleküle in Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis**.

Beachtenswert ist, daß die Behandlung des Radiometereffektes durch G. Hettner für solch hohe Drucke, wo eine materielle Strömung vorhanden ist, zu genau derselben Abhängigkeit des Radiometereffektes vom Wärmestrom, vom Drucke und von der Natur der Gase führt wie die Theorie des Randeffektes von A. Einstein, ein Umstand, der eine Entscheidung für den einen oder anderen Effekt erschwert, solange sich

* M. Knudsen, Ann. d. Phys. **32**, 809, 1910.
** l. c. S. 29, 30 und 31.

das Zustandekommen des betrachteten Effektes nicht klar aus dem Experiment erkennen läßt.

A. Sterntal, welcher den Radiometereffekt unter Berücksichtigung der Oberflächenbeschaffenheit des Radiometerflügels berechnet, indem er das Gas als ruhend, den Effekt aber als Flächeneffekt betrachtet, gelangt ebenfalls zu der richtigen Abhängigkeit des Effektes vom Wärmestrom und vom Gasdruck. Setzt man aber in seiner Gleichung für den Radiometerdruck

$$K = k\varkappa \sqrt{\frac{M}{R.T}} \cdot \frac{dT}{dx}$$

für $\varkappa$ den Wert $\frac{15 R\eta}{M}$ und für η den Wert $0{,}78 \cdot \lambda \cdot p \cdot \sqrt{\frac{M}{R.T}}$ ein, so erhält man für die Abhängigkeit des Effektes von der Gasart die Gleichung

$$K = k' \cdot \lambda \cdot p \cdot \frac{dT}{dx} \cdot \frac{1}{T}.$$

Danach müßte der Effekt bei gleichem p und gleichem $\frac{dT}{dx}$ (z. B. für Argon und Kohlendioxyd, Gase gleicher Wärmeleitfähigkeit) der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle proportional sein, was aber mit dem experimentellen Befund nicht in Übereinstimmung ist.

Um die Ansicht, daß der Effekt beim Einplattenradiometer im hohen Druckgebiet ein Rand- und kein Flächeneffekt ist, weiter zu stützen, seien noch zwei Beobachtungen mitgeteilt, welche bei Radiometerversuchen gemacht wurden und sich in einfacher Weise mit Hilfe eines Randeffektes deuten lassen.

Schon in meiner Dissertation* habe ich die Vermutung ausgesprochen, daß die bei berußten, nicht absichtlich gebogenen Radiometerflügeln im hohen Druckgebiet auftretenden negativen Ausschläge vielleicht ihren Grund in leichten Krümmungen der benutzten Metallfolien haben könnten; denn dünne Metallfolien lassen sich nur sehr schwer ganz plan ausspannen und erfahren auch schon bei noch so vorsichtigem Berußen leicht eine kleine Ausbiegung.

Da es nicht angebracht schien, auf die Prüfung kleiner Ungenauigkeiten, welche die Untersuchung nicht wesentlich beeinflußten, vielleicht nutzlose Zeit zu verwenden, ehe das Problem nicht in der Hauptsache gelöst war, wurde seinerzeit von einer genaueren Untersuchung solcher

* l. c. S. 21.

Radiometererscheinungen, die mit einer eventuellen Randkrümmung in Zusammenhang stehen konnten, abgesehen.

1. Bei ganz gleich hergestellten Systemen fand schon W. H. Westphal* eine Abweichung in den Ausschlägen, die nicht innerhalb der Fehlergrenze lag. Diese Beobachtung kann ich nur bestätigen; für große Systeme trat eine Abweichung besonders stark auf, und außerdem war auch im Verhältnis der Ausschläge für zwei verschiedene Gase ein Unterschied festzustellen, der seinen Grund nicht in Meßfehlern hatte.

Die geringen Ausbiegungen, welche dünne Radiometersysteme unfreiwilligerweise bei der Herstellung erfahren, sind bei anscheinend ganz gleichen Systemen natürlich etwas verschieden; durch die leichten Randkrümmungen werden kleine, aber für die beiden Systeme verschieden große negative Effekte hervorgerufen, welche durch die großen positiven Effekte überdeckt werden, so daß die Ausschläge auch im hohen Druckgebiet nicht rein negativ werden. Die positiven Ausschläge werden aber durch diesen negativen Einschlag verkleinert. Der Unterschied in den Ausschlägen für zwei solche, etwas gebogene Systeme für ein und dasselbe Gas ist dann selbstverständlich, dagegen nicht die Abweichung in dem Verhältnis der Effekte für zwei verschiedene Gase, wenn der Effekt ein Flächeneffekt ist. In diesem Falle müßte das Verhältnis der Ausschläge für zwei verschiedene Gase auch bei etwas verschieden stark gebogenen Systemen konstant bleiben. Nimmt man aber einen Randeffekt an, so wird für zwei verschiedene Gase die Differenz zwischen den Prozentsätzen, welche die negativen Effekte von den positiven ausmachen, um so größer, je stärker die Randkrümmungen der Systeme voneinander abweichen, so daß das Verhältnis der Effekte für zwei Gase, deren mittlere freie Weglängen verschieden sind, mit der Randkrümmung größer wird, vorausgesetzt natürlich, daß man für verschiedene Systeme die Ausschläge für dieselben Drucke bei den einzelnen Gasen vergleicht.

In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Resultate für einige nicht ganz plane Aluminiumsysteme und ein Glimmersystem bei Benutzung von H_2, Luft und CO_2 zusammengestellt.

Das Glimmersystem weist keine Randkrümmung auf, da dasselbe nicht biegsam ist; man erkennt aus den angegebenen Resultaten, daß für dieses System der Unterschied der Ausschläge für H_2, Luft und CO_2 am kleinsten ist; ein negativer Einschlag infolge Randkrümmung ist hier ausgeschlossen. Die Änderung im Verhältnis der Ausschläge für Luft,

* W. H. Westphal, ZS. f. Phys. **1**, 431, 1920.

Tabelle 1.

System	Größe der Fläche	Verhältnis der Maximalausschläge für Luft, H_2 und CO_2, bezogen auf Luft	Verhältnis der Ausschläge für einen Druck von 10^{-1} mm Hg
1 (Al)	2,25 cm²	1 : 1,31 : 0,72 (± 0,03)	1 : 1,60 : 0,57 (± 0,03)
2 „	2,25 „	1 : 1,40 : 0,70 (± 0,03)	1 : 1,89 : 0,50 (± 0,03)
3 „	1,53 „	1 : 1,14 : 0,72 (± 0,03)	1 : 1,25 : 0,50 (± 0,03)
4 (Glimmer)	1,53 „	1 : 1,08 : 0,83 (± 0,03)	1 : 1,15 : 0,62 (± 0,03)

H_2 und CO_2 tritt im hohen Druckgebiet, wo der Randeffekt reiner auftritt als in dem Übergangsgebiet im Maximum der Kurve, am deutlichsten auf (siehe Spalte 4 der Tabelle). Der verhältnismäßig große Unterschied in den Ausschlägen von Luft und H_2 für das System 2 läßt darauf schließen, daß bei diesem System die Randkrümmung nicht unbeträchtlich war. Der

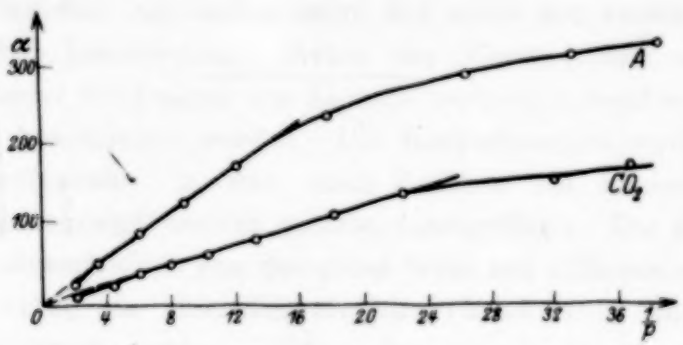


Fig. 5.

Unterschied in den Ausschlägen tritt für Luft und H_2 stärker hervor als für Luft und CO_2, da im ersteren Falle die mittleren freien Weglängen der Gasmoleküle mehr voneinander abweichen als im letzteren.

2. Die bei einigen Systemen auftretenden Randkrümmungen erklären nun auch die häufig beobachtete Unsymmetrie der Radiometerkurve in der Nähe der Abszissenachse infolge des im höheren Druckgebiet auftretenden kleineren oder größeren negativen Effektes; bei Vorhandensein eines rein negativen Effektes im hohen Druckgebiet — was bei gleichmäßiger Bestrahlung der ganzen Fläche nur bei einer starken Krümmung des Systems möglich ist — tritt eine Unsymmetrie in der Radiometerkurve besonders stark hervor. Die Beobachtung nun, daß die Unsymmetrie für ein und dasselbe System größer ist für ein Gas von kleiner als für eins von größerer mittlerer freier Weglänge, läßt sich ebenfalls zwanglos durch einen Randeffekt deuten.

In der Fig. 5, in welcher die Radiometerausschläge für Ar und CO_2, also für zwei Gase verschiedener freier Weglängen, in Ab-

hängigkeit von $1/p$ aufgetragen sind, hört für Kohlendioxyd die Proportionalität mit dem reziproken Wert des Druckes bei einem niedrigeren Drucke auf als bei Argon. Die Proportionalität mit $1/p$ wird gestört, sobald der negative Effekt im hohen Druckgebiet im Vergleich zu dem positiven zu stark hervortritt, was bei Kohlendioxyd infolge seiner kleineren freien Weglänge im Vergleich zu Argon schon bei einem niedrigeren Drucke der Fall ist als bei Argon. Wäre der Effekt ein Flächeneffekt, so würde der negative Einschlag im höheren Druckgebiet die Proportionalität mit $1/p$ wohl kaum beeinträchtigen; unerklärlich aber bliebe das Auftreten der Unsymmetrie bei einem niedrigeren Drucke für CO_2 im Vergleich zu Ar.

Über ponderomotorische Wirkungen des Lichtes auf ungeladene submikroskopische Körper im elektrischen Felde.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von **Georg Placzek** in Wien.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 6. Mai 1928.)

Es werden an submikroskopischen Teilchen Bewegungserscheinungen untersucht, die in starken elektrischen Feldern unter dem Einfluß intensiver Belichtung auftreten.

Gelegentlich von Untersuchungen, die mit einer Modifikation des Ehrenhaftschen Kondensators bei hohen Feldstärken (bis zu 20 kV/cm) durchgeführt wurden, hat sich gezeigt, daß außer den verschiedenen von F. Ehrenhaft* beschriebenen Arten der Photophorese noch andere ponderomotorische Wirkungen des Lichtes beobachtet werden können, die hier in Kürze beschrieben werden. Die Beobachtungen wurden im oben erwähnten Kondensator, in dem nach Belieben ein inhomogenes oder homogenes Feld erzeugt werden konnte, durchgeführt. Der Kondensatorraum konnte abwechselnd von der einen Seite mit diffusem oder von der anderen mit durch ein Mikroskopobjektiv (Reichert 3) konzentriertem Lichte durchleuchtet werden. Bringt man nun in den Kondensator ungeladene Probekörper (Pk.) und blendet den konzentrierten Strahl ab, so beobachtet man nur eine langsame Fallbewegung, die auch durch starke elektrische Felder keine Änderung erfährt (der Pk. ist ungeladen). Beleuchtet man nunmehr — bei eingeschaltetem Felde — mit konzentriertem Licht, dann zeigt sich bei manchen Pk. sofort eine gerichtete Bewegung, die bei Ausschaltung des Feldes oder Schwächung der Beleuchtung augenblicklich wieder verschwindet. Bei Kommutierung des Feldes kehrt sich auch die Bewegungsrichtung um**. Genauere Untersuchung ergibt folgenden Tatbestand:

---

* F. Ehrenhaft, Ann. d. Phys. **56**, 122, 1918; F. Ehrenhaft und K. Konstantinowsky, Wien. Anz. 1920, S. 111, Nr. 18.

** Eine ähnliche Bewegung scheint bereits R. Bär gelegentlich bei Goldteilchen bemerkt zu haben (vgl. die Bemerkung S. 199 in Ann. d. Phys. **67**, 157, 1922). Er sah Teilchen, die im Felde „vom Licht nach oben oder unten gedrückt wurden". Da leider keine Angaben über den Einfluß der Kommutierung des Feldes vorliegen, ist schwer festzustellen, ob es sich dabei um ein dem hier beschriebenen, oder wirklich, wie Bär meint, der von Ehrenhaft und Konstantinowsky gefundenen transversalen Photophorese, die durch Ausrichtung entstanden zu denken wäre, analoges Phänomen handelt. (Vgl. auch weiter unten.)

1. Die Richtung der Bewegung ist gänzlich unabhängig von der Richtung der Wellennormalen und stets die der elektrischen Feldstärke. Dies ergab sich aus Versuchen, bei denen der beleuchtende Strahl in verschiedenen Richtungen zum Felde stand (vgl. Fig. 1). Durch geeignete Feldanordnung war es auch möglich, Feld- und Strahlrichtung parallel zu machen. Mittels dieser Anordnung gelang es, bei Pk., die gewöhnliche Photophorese zeigten, die Richtung der Photophorese umzukehren.

2. Es gibt Pk., die sich in der Richtung des Feldes (von höherem zu niedrigerem Potential) und solche, die sich entgegengesetzt (von niederem zu höherem Potential) bewegen. Es gelingt, solche Teilchen unmittelbar nebeneinander zu beobachten und so, ähnlich wie bei der Photophorese, das Nichtvorhandensein konvektiver Störungen festzustellen (bei mehrmaligem Kommutieren des Feldes ändert sich jedesmal die Bewegungsrichtung beider Teilchen).

3. Die Geschwindigkeit der Bewegung nimmt bei konstanter Beleuchtung mit wachsender Feldstärke zu, doch erfolgt das Anwachsen nicht proportional der Feldstärke, sondern bedeutend langsamer.

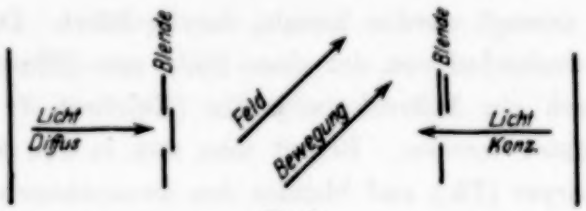


Fig. 1.

4. Ein Einfluß lang dauernder Verdunkelung oder Ausschaltung des Feldes oder beider Maßnahmen gemeinsam konnte nicht beobachtet werden, vielmehr trat die Bewegung, nach Herstellung der ursprünglichen Versuchsbedingungen, stets wieder in unveränderter Stärke auf. Dagegen zeigte sich — nach längerer Bestrahlung — in seltenen Fällen eine plötzliche Umkehr der Bewegungsrichtung. Nach einiger Zeit stellte sich dann wieder die ursprüngliche Bewegungsrichtung ein.

5. Die beschriebenen Erscheinungen wurden an Se-, Fe-, Ag- und Hg-Teilchen gefunden, dagegen nicht bei Schwefel und Öl. Sie treten sowohl bei Pk. mit positiver als auch mit negativer Photophorese auf, als auch bei solchen, die keine merkliche Photophorese zeigen. Aus technischen Gründen blieb die Untersuchung auf sehr kleine Pk., deren Fallgeschwindigkeit kaum merkbar war, beschränkt.

Es kann nicht mit Sicherheit entschieden werden, ob der beschriebene Effekt nur bei asymmetrischen Teilchen vorhanden ist oder auch bei kugel-

förmiger Gestalt auftritt, wenngleich Beobachtungen an Selen für die letztere Auffassung sprechen.

Eine Erklärung auf photoelektrischer Basis kommt — der Natur der Sache nach — nicht in Betracht, da das ultraviolette Licht durch Glaslinsen und -fenster absorbiert wird und außerdem, wie erwähnt, die Bewegung bei Schwächung der Beleuchtung momentan verschwindet. Wahrscheinlicher wäre wohl das Mitspielen von Radiometerkräften, doch führt das Eingehen auf den Mechanismus einer solchen Wirkung zu Schwierigkeiten. Jedenfalls ist der Einfluß des Feldes, selbst bei beliebiger Asymmetrie der Teilchen, nicht auf eine Richtwirkung beschränkt. Denn die Energie des elektrischen Feldes, die allein für die Ausrichtung maßgebend ist, ist quadratische Funktion der Ladungen bzw. Potentiale der Leiter. Bei Umkehr aller Potentiale (Kommutierung des Feldes) kann sich daher an der Einstellung nichts ändern, während de facto die Bewegungsrichtung hierdurch umgekehrt wird. Ein weiterer Beleg für diese Auffassung ergibt sich aus der Tatsache, daß die gewöhnliche (positive oder negative) Photophorese durch ein transversales Feld nicht beeinflußt, durch ein longitudinales hingegen nach Belieben beschleunigt oder verzögert, ja sogar gänzlich umgekehrt werden kann.

Aufgabe weiterer Versuche muß es sein, zunächst eine quantitative Geschwindigkeitsmessung, der bisher noch Schwierigkeiten entgegenstanden, zu ermöglichen und sodann mit deren Hilfe die genaue Form der Abhängigkeit von Feldstärke, Strahlungsintensität, Druck und Natur des Gases (die beschriebenen Versuche wurden in Stickstoff ausgeführt) zu ermitteln.

Wien, III. Physikalisches Institut der Universität, im März 1928.

Neue Konstruktion des Peruccaschen Elektrometers.

Von **E. Perucca** in Turin und **Carl Leiss** in Steglitz.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Mai 1928.)

Die nachfolgende Beschreibung behandelt ein neues hochempfindliches Elektrometer mit horizontalem Torsions-Pendel aus dünnen vergoldeten Quarzfäden, welches die Anwendung eines Mikroskopes mit Vergrößerungen bis zu + 500 gestattet.

Das Elektrometer von E. Perucca* zeichnet sich durch eine große Empfindlichkeit und durch seine Gebrauchsbequemlichkeit aus.

Im Prinzip ist das neue Instrument ein Elektrometer vom Typ des Hankelschen Elektrometers. Das bewegliche System ist ein Quarzfadengehänge und hat die in Fig. 1 dargestellte Form. Auf dem Torsionsfaden AF ist die Nadel $BCDE$, die auch aus Quarzfäden besteht, aufmontiert. In C und D ist der die Nadel bildende Faden zweimal im rechten Winkel umgebogen. In B und E befinden sich zwei kleine Gegengewichte, durch welche die Nadel im Gleichgewicht gehalten wird. Dieses Fadensystem ist durch Kathodenzerstäubung vergoldet. Zwei ebenfalls vergoldete Platten P_1 und P_2 befinden sich symmetrisch an den beiden Seiten der Nadel. Wenn die Platten P_1 und P_2 mit den Potentialen $+V_0$, $-V_0$ versehen sind, wird die Nadel unter dem elektrischen Einfluß der Platten P_1 und P_2 und dem elastischen Einfluß des Fadens AF eine Gleichgewichtslage einnehmen, die von der Potentialen V der Nadel abhängig ist („heterostatische Seitenschaltung").

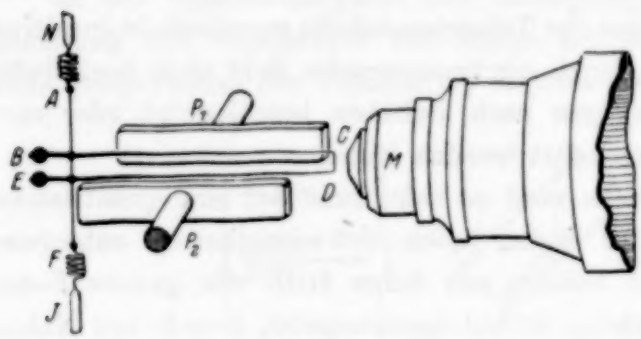


Fig. 1.

Die Stellung der Nadel wird beobachtet durch das mit einem Okularmikrometer versehene Mikroskop M.

Wir werden hier die neue Form des Instrumentes beschreiben, wie es nach weiteren Angaben des Autors hergestellt wird.

Die charakteristischen Grundzüge des a. a. O. beschriebenen Instrumentes wurden beibehalten, aber in seinem neuen konstruktiven Aufbau

* ZS. f. Instrkde. **47**, 524, 1927.

ist das Instrument so verbessert, daß dieses neue Instrument eine Reihe von Vorzügen gegenüber dem ersten Instrument besitzt.

Der etwa 0,01 mm dicke Torsionsfaden ist nur 2 cm lang. Die Nadel, deren Fäden eine Dicke von etwa 0,03 mm haben, besitzt eine Länge BC von 3,5 cm; in CD ist sie bis auf 0,005 mm verengt. Die Dämpfung der Luft bei der Drehung der Nadel ist ungefähr die kritische Dämpfung. Die kritische Dämpfung der Nadel ist ein Vorteil, so wie

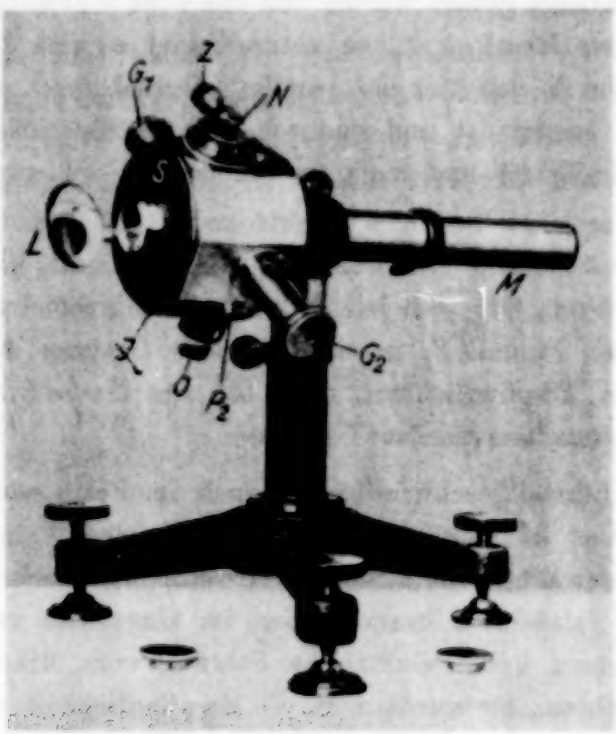


Fig. 2.

die kritische Dämpfung im Galvanometer. Die Nadel hat dann eine aperiodische Bewegung, nicht eine oszillatorische. Die Platten P_1 und P_2 sind in ihrer Größe auf ein Minimum reduziert. Die Kapazität des Apparates ist eine sehr kleine; z. B. wenn die Platten einen Abstand von 11 mm haben, ist die Kapazität a) bei heterostatischer Platten einstellung = 2,5 cm, b) bei heterostatischer Seiteneinstellung = 3,7 cm.

Die Nadel und die Platten sind in einem vernickelten Metallgehäuse S (Fig. 2) von 8 cm Durchmesser mit Doppelwandung montiert, so daß jede thermische Konvektionsströmung ausgeschlossen ist. Die Isolierung ist vollständig mit Bernstein hergestellt. Die Nadel kann geladen werden, entweder durch das Ende N oder durch das Ende J. Durch die beiden

mikrometrischen Bewegungen G_1 und G_2 können die Platten P_1 und P_2 der Nadel genähert oder entfernt werden. Die Trommeln dieser mikrometrischen Schrauben gestatten 0,01 mm abzulesen. Das Mikroskop ist mit zwei Objektiven für Vergrößerungen von + 100 und + 500 versehen. Das im Okular befindliche Mikrometer ist in 100 Teile geteilt, mit dem Nullpunkt in der Mitte und zu beiden Seiten + 50 und — 50. L ist ein verstellbarer Spiegel zur Beleuchtung. O ist das Trockengefäß. J ist die mikrometrische Bewegung für die Nullpunktregulierung.

Obwohl anfangs gesagt wurde, daß das neue Peruccasche Elektrometer vom Typus Hankel ist, so unterscheidet es sich doch wesentlich von diesem dadurch, daß hier das vertikale Pendel durch ein horizontales Torsionspendel ersetzt ist und dadurch viel an Haltbarkeit, Sicherheit, Einstellgeschwindigkeit und auch an Empfindlichkeit gewonnen wurde.

Deshalb vereinigt das neue Elektrometer mit den bekannten Vorteilen des Hankelschen Elektrometers (Aperiodizität, kleine Kapazität und Empfindlichkeit, die sich leicht durch die mikrometrische Verschiebung der Platten P_1 und P_2 innerhalb großer Grenzen ändern läßt, bis auf unbegrenzte Empfindlichkeit, d. h. bis zur Unstabilität der Nadel) die folgenden charakteristischen Vorzüge:

1. Große Einstellgeschwindigkeit, auch im Falle sehr großer Empfindlichkeit. Das ist möglich dank des geringsten Trägheitsmomentes der Nadel und der Möglichkeit, beim Mikroskop eine starke Vergrößerung zu benutzen. Tatsächlich braucht man im Gegensatz zu den anderen Fadenelektrometern keine elektrische Störung vom Mikroskop auf die Nadel zu befürchten. So wurde z. B. die Empfindlichkeit von 0,001 Volt bei jedem Intervall des Okularmikrometers über die ganze Skale des Okularmikrometers mit einer Einstelldauer von 2″ bei einer Vergrößerung von + 500 des Mikroskops und einer Hilfsspannung von ± 8 der Platten erhalten. Man kann unschwer eine noch 10mal größere Empfindlichkeit erhalten, aber dann empfiehlt sich eine größere Hilfsspannung.

2. Außerordentlich feste und stabile Einrichtung des Instruments. Ohne sonderliche Vorsichtsmaßnahmen kann der Apparat behandelt und transportiert werden. Der Apparat leidet selbst unter Stößen nicht. Wenn, während des Gebrauchs einer zu großen Ladung der Nadel, die Nadel eine der Platten berührt, genügt es, das Elektrometer zu entladen, und die Nadel befreit sich sofort. Bleibt sie ausnahmsweise einmal hängen, dann genügt ein kleiner Schlag auf das Gehäuse des Elektrometers, um die Nadel wieder zu lösen.

3. Wie bei allen Apparaten mit Quarzfäden, steht der Nullpunkt sehr konstant. In seiner neuen Form kann der Apparat mit beliebiger Neigung des Fadens AF benutzt werden. Der Apparat ist deshalb auch um eine mit der Mikroskopachse zusammenfallende, horizontale Achse drehbar und kann durch die Klemme K geklemmt werden.

4. Im Gegensatz zu dem Quadrantelektrometer ist bei diesem Instrument keine Justierung notwendig. Die einzige Justierung ist die Nullpunktkontrolle und seine Justierung mit der mikrometrischen Feinstellung Z.

5. Endlich kann nach Entfernen des Okulars vom Mikroskop das Elektrometer auch zur Projektion gebraucht werden, wobei eine möglichst intensive Lichtquelle Verwendung findet. In diesem Falle empfiehlt sich ein in der Strecke CD nicht zu sehr verengter Faden.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Ein Gerät zum Ausmessen von Spektralphotographien, Registrieraufnahmen und dergleichen.

Von **R. Frisch** in Berlin-Charlottenburg.

(Eingegangen am 16. Mai 1928.)

Die kürzlich erschienene Mitteilung von Herrn Wilhelm Hirschel über „Eine Methode zum Ausmessen von Spektralphotographien“ *, veranlaßt mich eine kurze Beschreibung eines Gerätes zu geben, welches zum Zweck der Ausmessung von Registriermarken konstruiert wurde und sich dafür gut bewährt hat, aber auch zur Ausmessung von Spektrogrammen geeignet sein dürfte.

Das Gerät besteht aus einer käuflichen (Zeissschen) in Millimeter geteilten Glasskale von 10 cm geteilter Länge, welche an der Unterseite einer rechteckigen Messingplatte (Dimensionen etwa $1 \times 5 \times 15$ cm) in ihrer Längsrichtung mikrometrisch um insgesamt 1 mm verschiebbar ist. Durch einen Ausschnitt in der Messingplatte kann die Skale von oben gesehen werden. Die Mikrometerschraube hat 1 mm Ganghöhe und ihre Trommel ist in 20 Teile geteilt, so daß sich Verschiebungen von hundertel Millimetern noch bequem schätzen lassen.

Die Abstandsmessung zweier Punkte (Spektrallinien oder dergl.) gestaltet sich äußerst einfach. Das Gerät wird mit auf Null gestellter Trommel auf das Objekt gelegt und so lange von Hand verschoben, bis der Anfang der Skale mit dem einen Punkt zusammenfällt. Dann wird die Mikrometerschraube gedreht, bis irgend ein Skalenstrich genau auf den zweiten Punkt fällt. Alsdann kann man auf der Skale die ganzen, auf der Trommel die hundertel Millimeter unmittelbar ablesen.

Die Ablesegenauigkeit erreicht bei feinen Punkten selbst mit freiem Auge ein hundertel Millimeter. Doch wird bei Anwendung einer Lupe die gleiche Genauigkeit auch bei der Ausmessung von unscharfen, etwa 0,3 mm breiten Registriermarken erreicht, deren Lage in bezug auf eine englinige Skale (nach der Methode von Herrn Hirschel) sich schwer schätzen lassen dürfte. Endlich ist bei in größerer Zahl vorzunehmenden Messungen die Schnelligkeit des Arbeitens und die verhältnismäßig geringe Ermüdung von Vorteil, wobei die Übersichtlichkeit der Ablesung Irrtümer fast vollständig ausschließt.

Berlin-Charlottenburg im Mai 1928.

---

* Wilhelm Hirschel, ZS. f. Phys. **48**, 293, 1928.

Über die Auslöschung der Quecksilberfluoreszenz durch Gaszusatz.

Von **O. Oldenberg** in Göttingen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 29. Mai 1928.)

Während bei Zimmertemperatur die Quecksilberfluoreszenz durch Stickstoffzusatz nicht viel wirksamer ausgelöscht wird, als durch Argonzusatz, wirkt bei 750° C Stickstoff gar nicht, Argon dagegen stark auslöschend. Gedeutet wird dieser Gegensatz durch die Annahme, daß das Quecksilberatom beim Zusammenstoß mit Argon mit größerer Wahrscheinlichkeit in den Grundzustand übergeht als in den niederen metastabilen. Für Stickstoff dagegen ist bekannt, daß sein Stoß das angeregte Quecksilberatom lediglich zwischen den benachbarten Anregungszuständen wechseln läßt. Vermutlich beruht diese Eigentümlichkeit des Stickstoffs auf einer Resonanzbeziehung seines Moleküls mit dem Übergang $2\,^3P_1 \rightarrow 2\,^3P_0$ des Quecksilberatoms. Die auslöschende Wirkung des Argons steigt bei 750° auf etwa den fünffachen Betrag.

I. Problemstellung. Die Resonanzfluoreszenz der Quecksilberlinie 2537 wird durch Zusatz verschiedener Gase in sehr verschiedenem Maße geschwächt. Nach Stuart*, der diese Schwächung unter möglichst reinen Bedingungen maß, wirken Stickstoff und die Edelgase sehr viel weniger als die meisten anderen untersuchten Gase.

Zu einer eingehenderen Vorstellung, insbesondere für die Schwächung durch Stickstoff, gelangten Cario und Franck**. Sie fanden, daß Stickstoff bei Rotglut überhaupt keine schwächende Wirkung mehr ausübt. Sie erklärten ihre Beobachtung durch die Annahme, daß Quecksilberatome beim Zusammenstoß mit Stickstoff vom instabilen Zustand $2\,^3P_1$, der zunächst durch Einstrahlung von 2537 hergestellt wird, nicht in den Grundzustand, sondern in den wenig tiefer liegenden, metastabilen Zustand $2\,^3P_0$ übergehen. Daraus folgt, daß mit entsprechender Wahrscheinlichkeit diese metastabilen Atome beim thermischen Zusammenstoß mit Stickstoff wiederum in den instabilen Zustand gehoben werden, wenn die Stoßenergie hinreicht. Diese Bedingung ist häufig bei Rotglut, äußerst selten aber bei Zimmertemperatur erfüllt. Aus anderen Versuchen ist ferner bekannt, daß die metastabilen Atome beim Zusammenstoß mit Stickstoff nur mit äußerst geringer Wahrscheinlichkeit in den Grundzustand zurückgehen. Bei Rotglut ist also nach Cario

* H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **32**, 262, 1925.

** G. Cario und J. Franck, ebenda **37**, 619, 1926. Vgl. auch R. W. Wood, Proc. Roy. Soc. London (A) **106**, 679, 1924.

und Franck die Beobachtung — das Fehlen der Auslöschung — durch ein häufiges Wechseln zwischen den beiden benachbarten, hoch liegenden Zuständen zu erklären, während bei Zimmertemperatur die anregenden Stöße allzu selten werden, als daß die Wiederanregung sich geltend machen könnte.

Die im folgenden mitgeteilten Versuche bringen durch den Vergleich zwischen einatomigen und zweiatomigen Gasen eine Ergänzung der Beobachtung, deren Ziel ist, eine nähere Kenntnis des Elementarvorgangs zu ermöglichen.

II. Vergleich von Stickstoff und Argon. Während bei Zimmertemperatur Stickstoff und Argon die Quecksilberfluoreszenz der Größenordnung nach gleich stark auslöschen, verhalten die beiden Gase sich bei hoher Temperatur entgegengesetzt. Bei Zimmertemperatur zeigt Quecksilberdampf mit einer Atmosphäre Argon bei Bestrahlung mit der Quecksilberlampe sehr kräftig die Resonanzlinie, umgeben von den nahezu kontinuierlichen Quecksilber-Argonbanden *. Ähnlich, jedoch nicht ganz so intensiv, ist die Fluoreszenz bei einer Atmosphäre Stickstoffzusatz.

Beim Versuch mit 750° C wurde die Dichte des Quecksilberdampfes durch Erwärmung eines Ansatzrohres konstant gehalten. Auch die Dichte des Zusatzgases (etwa eine Atmosphäre, bei Zimmertemperatur zugesetzt) blieb nahezu unverändert, da der größte Teil eines abgeschmolzenen Quarzkolbens im Ofen erhitzt wurde. Daß hierbei die Stoßzahl zunimmt, kann auf die Beobachtung nicht ausschlaggebend wirken, da es sich um den Vergleich von Stickstoff und Argon unter gleichen Bedingungen handelt. Außerdem kommt es zunächst bei der Beobachtung der Intensität nur auf die gröbste Veränderung der Größenordnung an. Vor der Erhitzung des Rohres wurden alle Quecksilbertröpfchen in den gekühlten Ansatz geschüttet, damit nicht Dampfdruckerhöhung des Quecksilbers eine Veränderung der Intensität vortäuschen konnte. Gelegentlich wurde außerdem das Gefäß stundenlang auf einige 100° erwärmt, damit überschüssiger Quecksilberdampf trotz des hohen Fremddruckes mit Sicherheit hinausdiffundierte. Daß die Erhitzung Fremdgase von den Wänden loslöst, die Auslöschung bewirken, ist nicht anzunehmen. Denn einerseits war das Gefäß vor dem Abschmelzen ausgeglüht, andererseits war die volle Intensität wieder vorhanden, wenn die Fluoreszenz unmittelbar nach der Abkühlung des Gefäßes beobachtet

* O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **47**, 184, 1928.

wurde. Eine größere Zahl von Beobachtungen wurde mit verschiedenen Quarzgefäßen ausgeführt.

Das Ergebnis ist: Wird Quecksilberdampf mit Argonzusatz auf 750° C erhitzt, so verschwinden die vorher kräftigen Banden vollständig. Von der Resonanzlinie selbst, die bei Zimmertemperatur die Platte fast zur Undurchsichtigkeit schwärzt, bleibt nur ein schwacher Rest übrig. Im Gegensatz hierzu macht sich die auslöschende Wirkung des Stickstoffs bei Erhitzung überhaupt nicht mehr geltend, ganz wie es von Cario und Franck* theoretisch vorhergesagt und experimentell bestätigt war. Das gegensätzliche Verhalten der beiden Gase tritt auf Fig. 1 (Aufnahme mit breitem Spalt) hervor: Argonzusatz ergibt bei

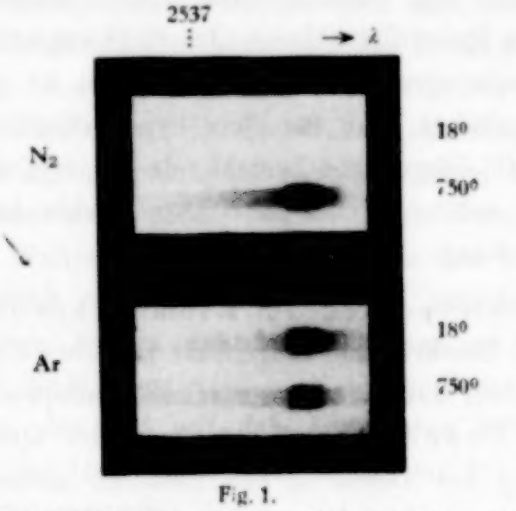


Fig. 1.
Auslöschende Wirkung von N_2 und Ar bei 18° und 750°.

Rotglut starke Auslöschung im Gegensatz zu der großen, bei niederer Temperatur auftretenden Intensität. Dagegen ist für Stickstoff die Intensität bei Rotglut größer als bei Zimmertemperatur**.

---

* G. Cario und J. Franck, ZS. f. Phys. **37**, 619, 1926. Cario und Franck führten ihre Beobachtung mit sekundärer Resonanz aus, um die bei Gaszusatz eintretende Verbreiterung der Absorptionslinie unwirksam zu machen. Bei den hier mitgeteilten Versuchen wurde auf diesen Kunstgriff verzichtet. Denn hier handelt es sich um den Vergleich von Stickstoff mit Argon, deren verbreiternde Wirkung annähernd die gleiche ist. (C. Füchtbauer, G. Joos und O. Dinkelacker, Ann. d. Phys. **71**, 204, 1923.)

** Auf einer älteren Aufnahme schien auch Stickstoff bei Erhitzung auszulöschen. Da die späteren Versuche unter besser definierten Bedingungen ausgeführt wurden, und da vor allem das Ergebnis von Cario und Franck eindeutig ist, ist diese ältere Aufnahme nicht berücksichtigt. Bei Argonzusatz und Erhitzung wurde auf zahlreichen Aufnahmen mit verschiedenen Anordnungen ausnahmslos die auslöschende Wirkung beobachtet.

Von einem anderen Standpunkt hat das Verhalten der die Resonanzlinie umgebenden Banden bei hoher Temperatur Interesse. In einer früheren Arbeit sind die verschiedenen möglichen Deutungen dieser Banden erörtert. In manchen Fällen handelt es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um Molekülbildung des angeregten Quecksilberatoms mit dem Zusatzgas. Denn für Argon und Krypton ist das Auftreten wahrer Banden mit Spuren von auflösbarer Struktur beobachtet. In anderen Fällen, in denen die Auflösung nicht gelingt, findet vielleicht stattdessen beim Zusammenstoß des angeregten Quecksilberatoms lediglich Aufteilung der Anregungsenergie in Strahlung und kinetische Energie statt. Daß für Stickstoffzusatz die Banden trotz hoher Temperatur erhalten bleiben, könnte zunächst auf den naheliegenden Schluß führen, daß es sich für Stickstoff nicht um Molekülstrahlung, also nicht um wahre Banden handelt, sondern um den rein atomaren Vorgang. Jedoch ist gegen diesen Schluß der Einwand zu erheben, daß für diese hypothetischen Moleküle keinesfalls thermisches Gleichgewicht besteht, da sie erst durch die Wirkung der Einstrahlung entstehen, daß also ihre Dichte in keiner Weise abgeschätzt werden kann.

III. Der Unterschied im Elementarvorgang der Auslöschung. Der beschriebene Gegensatz zwischen Stickstoff und Argon führt zu dem Schluß, daß zwar bei Stickstoff entsprechend der Annahme von Cario und Franck die Auslöschung der Quecksilberfluoreszenz durch Überführung des Atoms in den niederen metastabilen Zustand zu deuten ist, daß dagegen bei Argon ein anderer Vorgang der wahrscheinlichere ist, und zwar ein Vorgang, der auch bei hoher Temperatur nicht rückgängig zu machen ist, vermutlich die Überführung des Quecksilberatoms in den Grundzustand. Es liegt nahe, die Besonderheit des Stickstoffs mit der Zweiatomigkeit seines Moleküls in Verbindung zu bringen, und zwar anzunehmen, daß der Übergang des Quecksilberatoms (Energiedifferenz 0,218 Volt) in einer Resonanzbeziehung steht zu einem bestimmten Übergang von Kernschwingung und Rotation des Stickstoffmoleküls, so daß diese Energieübertragung besondere Wahrscheinlichkeit besitzt. Das erste Kernschwingungsquant des N_2 beträgt nach Birge, Hopfield und Sponer* 0,29 Volt, ist also etwas größer als die Energiedifferenz im Quecksilberatom. Da gleichzeitig das Rotationsquant sich ändert, kann wohl annähernde Übereinstimmung zustande kommen.

* R. T. Birge und T. T. Hopfield, Nature **116**, 15, 1925 und H. Sponer Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 100, 1927.

Beim einatomigen Argon kann von einer solchen Resonanzbeziehung nicht die Rede sein.

IV. Die stark auslöschenden Gase. Es liegt nahe, das hohe Auslöschungsvermögen einiger Gase, z. B. H_2 und CO, bei denen jeder Stoß mit nahezu 100 % Wahrscheinlichkeit wirksam ist, auch durch eine Resonanzbeziehung zum Quecksilberatom zu deuten. Jedoch läßt sich dieser Gedanke schwer ins einzelne verfolgen. Deshalb seien die Versuchsergebnisse mit stark auslöschenden Gasen nur kurz mitgeteilt. Bei Wasserstoffzusatz läßt sich die Auslöschung nicht wie bei Stickstoffzusatz durch Erhitzung aufheben. Das ist zu erwarten; denn selbst wenn primär durch Wasserstoffstoß der metastabile Quecksilberzustand hergestellt wird, muß dieser alsbald durch einen weiteren Stoß zum Grundzustand überführt werden. Das folgt aus der Untersuchung E. Meyers.

Bei CO könnte man ein ähnliches Verhalten wie bei N_2 erwarten, zunächst wegen der Ähnlichkeit des Elektronengebäudes, sodann auch, da sein erstes Kernschwingungsquant 0,265 Volt beträgt, also der Energiedifferenz im Hg-Atom noch näher liegt*. Der Versuch zeigt jedoch für CO, daß aller Wahrscheinlichkeit nach die bei Zimmertemperatur bestehende Auslöschung nicht durch Erhitzung aufgehoben wird. (Zu bedenken ist allerdings, daß es nicht leicht gelingt, so reines CO herzustellen, wie N_2 aus NaN_3 herzustellen ist. Ein Versuch mit geringem CO-Zusatz schien in der Tat auf den erwarteten Effekt hinzudeuten, d. h. die Intensität der Quecksilberfluoreszenz war bei Erhitzung etwas größer als bei Zimmertemperatur.)

V. Die Temperaturabhängigkeit der Argonwirkung. Auffallend ist, wie stark die auslöschende Wirkung des Argons bei Erhitzung zunimmt. Jedoch lassen die beschriebenen Aufnahmen diesen Vorgang nicht rein erkennen. Denn bei Erhitzung auf Rotglut und bei gleichbleibender Dichte des Fremdgases nimmt gleichzeitig die Stoßzahl und die Energie des einzelnen Stoßes beträchtlich zu. Es kommt nunmehr darauf an, die Wahrscheinlichkeit, mit der der einzelne Stoß auslöscht, in ihrer Abhängigkeit von der Energie des Stoßes, also von der Temperatur festzustellen. Für diese Messung muß außer der Dichte des Quecksilberdampfes vor allem die Stoßzahl konstant gehalten werden.

Außerdem hängt in der beschriebenen Anordnung die Fluoreszenzintensität wesentlich von der Druckverbreiterung der Absorptionslinie im fluoreszierenden Dampfe ab. Denn eine starke Verbreiterung bewirkt,

* R. T. Birge und H. Sponer, Phys. Rev. **28**, 259, 1926.

daß der intensive Rand der breiten, selbstumgekehrten Emissionslinie des Lichtbogens besonders gut ausgenutzt wird. Deshalb kommt es für einen Vergleich auch noch darauf an, die Druckverbreiterung bei den verschiedenen Temperaturen konstant zu halten. Diese Verbreiterung hängt aber nicht von der Dichte des Fremdgases ab, sondern von der Stoßzahl. Dies Ergebnis fand Orthmann* gerade an der Linie 2537 des Quecksilbers durch Untersuchung bei verschiedenen Dichten und Temperaturen eines Fremdgases. Das Konstanthalten der Stoßzahl, nicht der Dichte, bei der Erhitzung hat also weiter den wesentlichen Vorteil, die Druckverbreiterung der Absorptionslinie unverändert zu erhalten.

Die Dichte des Quecksilberdampfes wurde durch Erwärmung des Ansatzrohres konstant gehalten wie bei Zimmertemperatur; denn Stoßzahl der Quecksilberatome untereinander hat keine merkliche Einwirkung auf die Druckverbreiterung, da sie sehr klein ist, verglichen mit der Stoßzahl des Fremdgases. Die Intensität ist dieser Dichte, zum mindesten nahe der Eintrittsstelle des primären Lichtes proportional. Bei Zimmertemperatur wurde eine Atmosphäre Argon zu $^1/_{1000}$ mm Quecksilberdampf zugesetzt.

Damit die Intensitäten einfach aus der Schwärzung abzuschätzen sind, wurde die Platte vorbelichtet und die Spektrallinie nur schwach belichtet, so daß die Schwärzung im geraden Teile der Schwärzungskurve liegt.

Das Ergebnis ist auch unter diesen Bedingungen eine wesentliche Schwächung der Fluoreszenz bei Erhitzung, und zwar wirkt Argon bei 750° C etwa fünfmal so stark auslöschend wie bei Zimmertemperatur. Bei 600° C bleiben etwa 60 % der ursprünglichen Intensität erhalten, bei 450° C ist ein Unterschied gegen Zimmertemperatur nicht mehr wahrnehmbar. Diese bei beginnender Erwärmung zunächst geringere Wirkung mag damit zusammenhängen, daß die Atomgeschwindigkeit nur mit der Wurzel aus der Temperatur zunimmt.

Der „Halbwertsdruck" für 750° C, den Stuart für Zimmertemperatur unter Rücksicht auf alle Fehlerquellen maß, kann ohne die komplizierte Anordnung der sekundären Resonanz nicht unmittelbar gemessen werden. Jedoch kann er aus der eben dargestellten Beobachtung abgeleitet werden, wenn Stuarts Messung zugrunde gelegt wird. So ergibt sich für Argon bei 750° ein Wert von 50 mm, also immer noch eine schwächere Wirkung, als Stickstoff bei Zimmertemperatur besitzt.

---

* W. Orthmann, Ann. d. Phys. **78**, 601, 1925.

Diese Zunahme muß wohl durch die Einwirkung der Temperatur auf eine Übergangswahrscheinlichkeit erklärt werden. Jedoch wäre die Annahme allzu einfach, daß der Zusammenstoß mit Argon das Quecksilberatom lediglich — im Gegensatz zu Stickstoff — in den Normalzustand überführen kann, und daß diese bei Zimmertemperatur geringe Wahrscheinlichkeit mit steigender Temperatur zunimmt. Denn verschiedene Versuche deuten darauf hin, daß außerdem bei allen Temperaturen der Übergang in den metastabilen Zustand eintritt.

Für Argonatome, die im Gegensatz zu Stickstoff unzweifelhaft keine Resonanzbeziehung zu einem der hier in Frage kommenden Übergänge des Quecksilberatoms besitzen, ist nicht von vornherein abzuschätzen, welchen Übergang der Zusammenstoß mit dem angeregten Quecksilberatom am wahrscheinlichsten bewirken wird. Einerseits könnte der Übergang vom instabilen in den niederen metastabilen Zustand relativ wahrscheinlich sein, weil dabei nur ein geringer Betrag (0,218 Volt) von Anregungsenergie in kinetische Energie umgewandelt wird*. Andererseits könnte auch im Stoße zweiter Art der nach dem Korrespondenzprinzip „erlaubte" Übergang in den Normalzustand vor dem „verbotenen" Übergang in den metastabilen Zustand bevorzugt sein**.

Die Versuche legen folgende Annahmen nahe: Unzweifelhaft bewirkt Argon auch bei hoher Temperatur den Übergang in den metastabilen Zustand, wenn auch weniger wahrscheinlich als Stickstoff. Das folgt aus den Beobachtungen von Donat*** und von Loria****. Beide fanden bei hoher Temperatur in der durch Quecksilber sensibilisierten Thalliumfluoreszenz Erscheinungen, die nur durch Bildung metastabiler Hg-Atome bei Argonstößen zu erklären sind. Bei Zimmertemperatur tritt der durch Argon bewirkte Übergang in den metastabilen Zustand ebenfalls auf. Das folgt aus den Beobachtungen von Meyer† und von Mitchell†† über die Einwirkung des Argons auf die Geschwindigkeit photochemischer Reaktionen. Da andererseits die reine Quecksilberfluoreszenz bei hoher Temperatur durch Argon — im Gegensatz zum Stickstoff — stark geschwächt wird, ist wohl anzunehmen, daß bei hoher Temperatur das

---

* J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße, Berlin 1926, S. 226.

** Franck und Jordan, S. 72 und 173.

*** K. Donat, ZS. f. Phys. **29**, 345, 1925.

**** St. Loria, Phys. Rev. **26**, 573, 1925.

† E. Meyer, ZS. f. Phys. **37**, 641, 1926.

†† A. C. G. Mitchell, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 458, 1925. Zur Deutung seiner Beobachtungen siehe die vorher zitierte Arbeit von Meyer, S. 654.

Argonatom mit erheblich viel größerer Wahrscheinlichkeit den Übergang in den Grundzustand bewirkt, als bei Zimmertemperatur; denn für diesen Zustand kommt natürlich Wiederanregung durch Temperaturzusammenstoß nicht in Frage. Unzweifelhaft aber ist auch bei 750° und erst recht bei Zimmertemperatur die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Argonstoß wirkt, sehr klein gegen 100 %. (In diesem Zusammenhang ist es unwesentlich, daß man bei Argonzusatz außerdem noch einen Unterschied machen kann zwischen der Ausstrahlung der Linie 2537 und der umgebenden Quecksilber-Argonbande. In Stuarts Messung der Auslöschung durch Argonzusatz ist zwischen diesen beiden Strahlungen nicht unterschieden.)

Diese Überlegung führt zu der in Tabelle 1 dargestellten Übersicht über die durch Argon bei den verschiedenen Temperaturen bewirkten Übergänge des Quecksilberatoms. Die Zahlen dienen lediglich zur bequemen Bezeichnung der Größenordnung. Zugrunde gelegt ist die Abschätzung, daß während der Lebensdauer von 10^{-7} sec des angeregten Quecksilberatoms* etwa 3000 Zusammenstöße mit Argon erfolgen. Außerdem ist anzunehmen, daß der metastabile Zustand durch Argon nicht merklich beeinflußt wird, abgesehen davon, daß bei hinreichender Energie mit der entsprechenden geringen Wahrscheinlichkeit Wiederanregung zum instabilen Zustand erfolgen kann.

Tabelle 1. Übergangswahrscheinlichkeit des Quecksilbertermes $2\,^3P_1$ bei Argonstößen.

	18° C	750° C
Zahl der unwirksamen Stöße	2993	2969
Stöße, die Übergang in Grundzustand bewirken	6	30
Stöße, die Übergang in metastabilen Zustand bewirken .	1	1

Aus dieser Übersicht ist z. B. für 750° abzulesen, daß durch Argonzusatz nur wenige metastabile Atome erzeugt werden. Stoßen diese mit Thallium zusammen, so regen sie das Thalliumatom an. Fehlt dagegen das Thallium, so werden die Zusammenstöße mit Argon schließlich Wiederanregung bewirken und die so entstehenden instabilen Atome werden wahrscheinlich (im Gegensatz zum Stickstoffzusatz) durch einen späteren Zusammenstoß ausgelöscht werden zum Grundzustand.

Das angegebene Schema soll nur eine naheliegende Deutung zeigen. Andere Möglichkeiten bleiben daneben bestehen. Wesentlich ist nur,

* Franck und Jordan, S. 199.

daß eine durch Argonstoß bewirkte Übergangswahrscheinlichkeit sich bei Erhitzung stark erhöht.

Die Beobachtung, daß zwischen 600 und 750° die auslöschende Wirkung des Argons wesentlich zunimmt, könnte im Gegensatz zur eben dargestellten Deutung zu der Vermutung führen, daß hier sich nicht eine den Atomen innewohnende Übergangswahrscheinlichkeit mit der Temperatur ändert, sondern daß stattdessen ein thermischer Anregungsvorgang zwischen irgend zwei benachbarten Zuständen des Quecksilberatoms zur Auslöschung der Fluoreszenz führt; denn die Wahrscheinlichkeit eines solchen Vorganges nimmt exponentiell mit der Temperatur zu. Diese Vermutung bestätigt sich nicht. Denn der Übergang $2\,^3P_0 \rightarrow 2\,^3P_1$ (0,218 Volt), der in der Tat bei 750° auftreten könnte, würde keine Auslöschung bewirken, vielmehr wie im Versuch mit Stickstoff die Wiederanregung zum strahlungsfähigen Zustand. Und der Übergang zum höheren metastabilen Zustand $2\,^3P_1 \rightarrow 2\,^3P_2$ erfordert zu große Energie (0,571 Volt), als daß er selbst bei 750° wahrscheinlich eintreten könnte. (Bei der Abschätzung der Wahrscheinlichkeit ist zu bedenken, daß beim Zusammenstoß von Argon und Quecksilber im allgemeinen nicht die ganze kinetische Energie in Anregungsenergie überführt werden kann, da beim schiefen Stoße nach dem Impulssatz ein Teil der kinetischen Energie erhalten bleibt*.) Außerdem folgt aus der Annahme, daß die Anregung zum höheren metastabilen Zustand häufig vorkommt, notwendig der Schluß, daß auch der umgekehrte Vorgang, die Rückkehr zum strahlungsfähigen Zustand häufig ist; also die Auslöschung würde so nicht verständlich werden.

Es hat Interesse, die Veränderung der Übergangswahrscheinlichkeit, die das Argon beim Stoße zweiter Art mit wachsender Temperatur zeigt, mit dem entsprechenden Verhalten beim Stoße mit Elektronen zu vergleichen. Zwar sind für Elektronen Stöße zweiter Art nicht näher untersucht. Wohl aber kann aus dem von Hanle** untersuchten Verhalten der Stöße erster Art bei verschiedenen Elektronengeschwindigkeiten ein Schluß gezogen werden. Hanle fand im Elektronenstoßversuch oberhalb der Anregungsspannung von 2537 zunächst einen linearen Anstieg der „Anregungsfunktion". Aus der Theorie von Klein und Rosseland*** folgt hieraus durch eine einfache Rechnung, daß die Wahr-

* Siehe z. B. J. Franck, ZS. f. Phys. **25**, 312, 1924.
** W. Hanle, Naturw. **15**, 832, 1927.
*** O. Klein und S. Rosseland, ZS. f. Phys. **4**, 46, 1921.

scheinlichkeit des Stoßes zweiter Art auch bei Elektronen für kleine Werte der Energie mit wachsender Stoßenergie zunimmt.

Für die Kenntnis der Elementarvorgänge ist das Ergebnis der Arbeit: Die Eigenschaft des Stickstoffs, beim Zusammenstoß mit angeregten, instabilen Quecksilberatomen ganz überwiegend den Übergang in den metastabilen Zustand zu bewirken, fehlt bei dem sonst ähnlich wirkenden Argon. Vermutet wird, daß die Eigentümlichkeit des Stickstoffs auf einer Resonanzbeziehung seines Moleküls zu diesem Quantenübergang des Quecksilberatoms beruht. Der Zusammenstoß mit Argon bewirkt im Quecksilberatom häufiger den Übergang in den Grundzustand als in den metastabilen Zustand. Die Wahrscheinlichkeit dieses Übergangs in den Grundzustand wächst bei Erhitzung auf 750° auf etwa den fünffachen Wert.

Der Helmholtzgesellschaft schulde ich Dank für die Beschaffung der Quarzlampe.

Göttingen, Zweites Physikalisches Institut, Mai 1928.

Zur Theorie des Ferromagnetismus.

Von **W. Heisenberg** in Leipzig.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. Mai 1928.)

Die Weissschen Molekularkräfte werden zurückgeführt auf ein quantenmechanisches Austauschphänomen; und zwar handelt es sich um diejenigen Austauschvorgänge, die in letzter Zeit von Heitler und London mit Erfolg zur Deutung der homöopolaren Valenzkräfte herangezogen worden sind.

Einleitung. Die ferromagnetischen Erscheinungen sind in formal befriedigender Weise durch die bekannte Weisssche Theorie* gedeutet worden. Diese Theorie basiert auf der Annahme, daß jedes Atom im Kristall eine richtende Kraft durch die übrigen Atome des Gitters erfährt, die proportional der Anzahl der bereits gerichteten Atome sein soll. Der Ursprung dieses atomaren Feldes war dagegen völlig unbekannt, und einer Deutung der Weissschen Kräfte auf Grund der klassischen Theorie standen folgende Schwierigkeiten im Wege: Magnetische Wechselwirkungskräfte zwischen den Atomen sind stets um einige Größenordnungen kleiner als die aus den ferromagnetischen Experimenten folgenden atomaren Felder. Elektrische Wechselwirkungen führen zwar zur richtigen Größenordnung; dagegen würde man eher erwarten, daß die elektrischen Wechselwirkungen zweier Atome dem Quadrat des Cosinus ihres gegenseitigen Neigungswinkels als dem Cosinus proportional wären, entgegen den Voraussetzungen der Weissschen Theorie. Andere Schwierigkeiten wurden noch ausführlich von Lenz** diskutiert, und es gelang Ising***, zu zeigen, daß auch die Annahme richtender, hinreichend großer Kräfte zwischen je zwei Nachbaratomen einer Kette nicht genügt, um Ferromagnetismus zu erzeugen.

In ein neues Stadium ist der ferromagnetische Fragenkomplex getreten durch die Uhlenbeck-Goudsmitsche Theorie des Spinelektrons. Insbesondere folgt aus dem bekannten Faktor $g = 2$ beim Einstein-de Haas-Effekt (der ja eben bei ferromagnetischen Substanzen gemessen wurde), daß sich in einem ferromagnetischen Kristall nur die magnetischen Eigenmomente der Elektronen, gar nicht die Atome orientieren. Damit fällt wieder die Möglichkeit fort, die Weissschen Kräfte als elektrische Wechselwirkungen, abhängig von der relativen Spinrichtung der Elektronen,

* P. Weiss, Journ. de phys. (4) **6**, 661, 1907 und Phys. ZS. **9**, 358, 1908.
** W. Lenz, Phys. ZS. **21**, 613, 1920.
*** E. Ising, ZS. f. Phys. **31**, 253, 1925.

zu deuten, da wir wissen, daß solche Kräfte nicht existieren. Ferner hat Pauli* zeigen können, daß bei Vernachlässigung der Wechselwirkung der Elektronen in einem Metall bei Anwendung der Pauli-Fermi-Diracschen Statistik stets Para- oder Diamagnetismus resultiert.

§ 1. Modellmäßige Grundlagen der Theorie. Der Grundgedanke der hier versuchten Theorie ist dieser: Die empirischen Ergebnisse stellen uns beim Ferromagnetismus vor eine ganz ähnliche Sachlage, wie wir sie früher einmal beim Spektrum des Heliumatoms getroffen haben. Aus den Termen des Heliumatoms schien damals zu folgen, daß zwischen den Spinrichtungen zweier Elektronen eine starke Wechselwirkungsenergie herrschte, die zu der Aufspaltung des Termschemas in Singulett- und Triplettsysteme führte. Damals konnte diese Schwierigkeit gelöst werden durch den Nachweis, daß die scheinbare große Wechselwirkung indirekt hervorgebracht wurde durch ein Resonanz- oder Austauschphänomen, das für alle quantenmechanischen Systeme gleicher Partikeln charakteristisch ist. Es liegt also nahe, auch zur Erklärung der ferromagnetischen Erscheinungen dieses Austauschphänomen heranzuziehen. Wir werden zu zeigen versuchen, daß die Coulombschen Wechselwirkungen zusammen mit dem Paulischen Prinzip ausreichen, um die gleichen Wirkungen hervorzubringen wie das von Weiss postulierte molekulare Feld. Erst in der letzten Zeit sind die mathematischen Methoden zur Behandlung eines so komplizierten Problems entwickelt worden in den wichtigen Untersuchungen von Wigner**, Hund***, Heitler und London****.

Bevor ich zur eigentlichen Rechnung übergehe, möchte ich eine kurze Übersicht geben über die Approximationsmethoden, die bei der Behandlung der Elektronenbewegung in Metallen zur Anwendung kommen können.

Methode I. Nach Pauli (l. c.) und Sommerfeld† werden die Elektronen in erster Näherung als völlig frei vorausgesetzt. In zweiter Näherung werden etwa die Wechselwirkungen mit den Gitterpunkten als

---

* W. Pauli, ZS. f. Phys. **41**, 81, 1927.

** E. Wigner, ebenda **40**, 883, 1927; **43**, 624, 1927.

*** F. Hund, ebenda **43**, 788, 1927.

**** W. Heitler und F. London, ebenda **44**, 455, 1927, im folgenden mit I zitiert; W. Heitler, ebenda **46**, 47, 1927 (mit „II" zitiert); ebenda **47**, 835, 1928 (mit „III" zitiert); F. London, ebenda **46**, 455, 1928.

† A. Sommerfeld, ebenda **47**, 1, 1928; vgl. auch W. V. Houston, ebenda **47**, 33, 1928 und C. Eckart, ebenda **47**, 38, 1928.

Störung hinzugefügt (Houston*). Die Wechselwirkung der Elektronen untereinander wird völlig vernachlässigt.

Methode II. Als erste Näherung wird die Bewegung eines Elektrons in einem (in drei Richtungen) periodischen Kraftfeld (das keineswegs klein zu sein braucht) berechnet. In nächster Näherung werden etwa die Störungen berücksichtigt, die von Abweichungen von der Periodizität im Gitter herrühren. Die Behandlung der Wechselwirkung der Elektronen untereinander begegnet hier den gleichen Schwierigkeiten wie bei Methode I.

Methode III. In der ersten Näherung denkt man sich den Gitterabstand sehr groß und nimmt an, daß noch jedes Elektron zu seinem Atom gehört. In nächster Näherung berücksichtigt man den von Heitler und London (l. c. I.) zuerst behandelten Austausch von Elektronen, die sich im ungestörten System an verschiedenen Orten mit gleicher Energie bewegen. Zustände, bei denen sich mehr Elektronen als im ungestörten System bei einem Atom befinden, werden in dieser Näherung nicht mitberücksichtigt.

Der Unterschied dieser drei Methoden wird klarer, wenn wir ihn an einem anderen Beispiel, an dem von Heitler und London (l. c. I) ausführlich behandelten Wasserstoffmolekül erläutern. In Methode I würden wieder die Elektronen zunächst als frei behandelt, was hier natürlich keine geeignete Ausgangslösung zur Berechnung des Moleküls ergäbe. In Methode II würde man ausgehen von den Lösungen des Zweizentrenproblems (vgl. Hund**). Ein Term, bei dem im Grenzfall unendlichen Kernabstands Elektron 1 um den Kern a eine 1 S-Bahn, Elektron 2 um den Kern b eine 1 S-Bahn beschreibt, würde aufspalten in vier Terme (1 bis 4), etwa charakterisiert durch das Schema:

	Kern a	Kern b
1	1	2
2	2	1
3	1,2	—
4	—	1,2

Die Wechselwirkung der beiden Elektronen würde erst in höheren Näherungen mitberücksichtigt. — Die Methode III wird direkt identisch

* W. V. Houston, ZS. f. Phys. **48**, 449, 1928.
** F. Hund, ebenda **40**, 742, 1927.

mit der von Heitler und London benutzten Methode. Nur Term 1 und 2 werden zu einem ungestörten System zusammengefaßt. Von Term 3 und 4 wird angenommen, daß sie zu erheblich höher liegenden Energiewerten führen. Die Termmannigfaltigkeit des ungestörten Systems ist also bei Methode III geringer als bei Methode I oder II.

Es gibt wohl a priori keine Argumente, irgend eines der drei Annäherungsverfahren vor den anderen zu bevorzugen. Methode I wird am ehesten anwendbar sein bei Metallen sehr großer Leitfähigkeit, Methode III bei Metallen geringer Leitfähigkeit. Methode II steht in der Mitte zwischen diesen beiden Grenzfällen.

Für die folgenden Berechnungen habe ich die Methode III zugrunde gelegt, da nur sie eine quantitative Behandlung der Elektronenwechselwirkung gestattet.

§ 2. Die Verteilung der Termwerte. Die folgenden Rechnungen bilden eine einfache Verallgemeinerung der Heitler-Londonschen Untersuchungen (l. c. I) auf den Fall von $2n$ in Wechselwirkung stehenden Elektronen (die Anzahl der Elektronen ist aus rein formalen Gründen als gerade angenommen). Im ungestörten System befinden sich also $2n$ Elektronen in $2n$ verschiedenen (zwar nicht energetisch, wohl aber örtlich verschiedenen) Quantenzellen.

Über die Quantenzahlen der Elektronen in ihren Atomen machen wir zunächst nur die Annahme, daß sie für alle Atome gleich sind. Andere stationäre Zustände des ungestörten Systems werden nicht mit berücksichtigt, es wird angenommen, daß sie zu sehr viel höheren Energiewerten führen würden.

Es handelt sich dann um die Bestimmung der Energiewerte der stationären Zustände des Gesamtsystems, die zum oben beschriebenen Zustand gehören, wenn als Störung die Coulombsche Wechselwirkung der Ladungen eines Atoms mit den Ladungen irgend eines anderen Atoms betrachtet wird. Es wird uns wegen der sonst auftretenden großen rechnerischen Komplikationen nur möglich sein, die Störungsrechnung bis zur ersten Approximation zu verfolgen. Ob diese erste Annäherung für die in der Natur vorkommenden Fälle wirklich ausreicht, muß dahingestellt bleiben. Für die Eigenfunktionen des ungestörten Systems nehmen wir etwa Produkte der Schrödingerschen Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms, oder besser der dem betreffenden Atomrest entsprechenden Eigenfunktionen, ganz wie in der zitierten Arbeit von Heitler und London; — es ist wohl überflüssig, hier diese Ansätze

ausführlich zu wiederholen. Diese Eigenfunktionen sind zwar nicht orthogonal, aber die Abweichung von der üblichen Behandlung, die hierdurch erforderlich würde, äußert sich erst in den Gliedern zweiter Ordnung, wir können also hier konsequent die im Falle orthogonaler Eigenfunktionen übliche Behandlungsweise anwenden. Infolge der gegenseitigen Störung können die Elektronen eines Atoms mit denen irgend eines anderen in Austausch treten. Solange von den Störungsgliedern zweiter Ordnung abgesehen wird, kommen nur einfache Transpositionen zwischen zwei benachbarten Atomen vor. Nimmt man als einfachsten Fall an, daß im ungestörten System jedes Atom ein Valenzelektron besessen hat, so reduzieren sich die „Austauschglieder" der Störungsenergie auf die von Heitler und London angegebenen Ausdrücke

$$J_{(k\,l)} = \frac{1}{2}\int \psi_k^{\varkappa}\,\psi_k^{\lambda}\,\psi_l^{\varkappa}\,\psi_l^{\lambda}\left(\frac{2\,e^2}{r_{kl}} + \frac{2\,e^2}{r_{\varkappa\lambda}} - \frac{e^2}{r_{\varkappa k}} - \frac{e^2}{r_{\varkappa l}} - \frac{e^2}{r_{\lambda k}} - \frac{e^2}{r_{\lambda l}}\right) d\tau_k\, d\tau_l. \quad (1)$$

Hier bedeuten k und l die Nummern zweier Elektronen, $\varkappa$ und λ die Nummern derjenigen Atomreste, zu denen k und l im ungestörten System gehörten. Als weitere wichtige Konstante geht in die Störungsrechnung ein die rein „statische" Wechselwirkung:

$$J_E = \int d\tau_1\, d\tau_2 \ldots d\tau_{2n}\,(\psi_1^1)^2\,(\psi_2^2)^2 \ldots (\psi_{2n}^{2n})^2 \left\{\sum_{\substack{k,\,l\\ k>l}} \frac{e^2}{r_{kl}} + \sum_{\substack{\varkappa,\,\lambda\\ \varkappa>\lambda}} \frac{e^2}{r_{\varkappa\lambda}} - \sum_{\substack{k,\,\lambda\\ k\neq\lambda}} \frac{e^2}{r_{k\lambda}}\right\}. \quad (2)$$

Die magnetischen Wechselwirkungen lassen wir wegen ihrer Kleinheit ganz unberücksichtigt. Trotzdem werden sich vermöge der Austauschprozesse die Spinmomente sämtlicher Elektronen teils parallel, teils antiparallel stellen. Nimmt man die grundlegende Annahme des Pauliprinzips hinzu, daß die Eigenfunktionen des Gesamtsystems antisymmetrisch in sämtlichen Elektronen sein sollen, so gehört zu jedem Termwert des gestörten Systems ein ganz bestimmtes magnetisches Gesamtmoment, charakterisiert durch das Drehmoment $s\,\frac{h}{2\pi}$ des Systems. Im ganzen gibt es (abgesehen vom Pauliprinzip und Spin) $(2n)!$ Terme des gestörten Systems. Eine statistische Behandlung des Ferromagnetismus wird möglich, wenn sämtliche Energiewerte berechnet sind, die zu einem vorgegebenen Werte von s gehören. Diese Aufgabe ist allerdings nicht in dieser Form lösbar, da $2n$ eine sehr große Zahl ist. Wir können nur hoffen, einen allgemeinen Einblick in

die Verteilung der Eigenwerte bei vorgegebenem s zu bekommen. Wir werden im folgenden die Anzahl der Terme, den Energieschwerpunkt, also den Mittelwert der Energie bei vorgegebenem s und das mittlere Schwankungsquadrat der Energie um diesen Mittelwert ausrechnen. Dann machen wir die allerdings etwas willkürliche Annahme, daß die Energiewerte in erster Näherung in einer Gaußschen Fehlerkurve um den Mittelwert verteilt sind, wobei die Breite der Fehlerkurve aus dem Schwankungsquadrat zu berechnen ist.

Nach den Untersuchungen von Wigner, Hund und Heitler (l. c.) gehört bei Annahme des Pauliprinzips zu jedem Wert s des Gesamtspinmoments ein Termsystem („σ"), charakterisiert durch eine bestimmte Partitio von $2n$ in Summanden:

$$2n = \underbrace{2 + 2 + \cdots + 2}_{(n-s)\text{-mal}} + \underbrace{1 + \cdots + 1}_{2s\text{-mal}} \tag{3}$$

Die Partitio des „reziproken" Systems heißt dann einfach

$$2n = (n - s) + (n + s). \tag{4}$$

Für den Mittelwert der Energie im System σ, den „Energieschwerpunkt", hat Heitler (l. c. II) die Formel angegeben:

$$E_\sigma = \frac{1}{f_\sigma} \sum_P \chi_\sigma^P J_P. \tag{5}$$

Hierin bedeutet χ_σ^P den Gruppencharakter, der zur Permutation P gehört, $f_\sigma = \chi_\sigma^E$ die Anzahl der Terme des Systems. Die Energie des ungestörten Systems ist als additive Konstante weggelassen. — Wir berechnen weiter das mittlere Schwankungsquadrat $\overline{\Delta E^2}$ der Energie um den Wert E_σ: Die Energiewerte ergeben sich als Wurzel einer Gleichung vom f_σ-ten Grade, die man erhält, wenn man die Determinante

$$\begin{vmatrix} \sum_P b_{11}^P J_P - x & \sum_P b_{12}^P J_P \dots & \sum_P b_{1f}^P J_P \\ \sum_P b_{21}^P J_P & \sum_P b_{22}^P J_P - x \dots & \vdots \\ \vdots & & \\ \sum_P b_{f1}^P J_P & & \sum_P b_{ff}^P J_P - x \end{vmatrix} = 0 \tag{6}$$

setzt. Die Summe der Wurzeln dieser Gleichung $\sum x_n$ ist gegeben durch den Koeffizienten von x^{f-1}, also $\sum_{i,P} b_{ii}^P J_P = \sum_P \chi_\sigma^P J_P$, was zur

Gleichung (5) führt. Die Summe $\sum_{n>m} x_n x_m$ ist gegeben durch den Koeffizienten von x^{f-2} in (6), und es gilt daher

$$\sum_{n>m} x_n x_m = \sum_{i>k} \sum_{P,P'} b_{ii}^P b_{kk}^{P'} J_P J_{P'} - \sum_{i>k} \sum_{P,P'} b_{ik}^P b_{ki}^{P'} J_P J_{P'}$$
$$= \frac{1}{2}\left(\sum_{i,k} \sum_{P,P'} b_{ii}^P b_{kk}^{P'} J_P J_{P'} - \sum_{i,k} \sum_{P,P'} b_{ik}^P b_{ki}^{P'} J_P J_{P'}\right). \quad (7)$$

Im letzten Ausdruck ist über alle Werte i, k unabhängig zu summieren. Nun bedeutet $\sum_k b_{ik}^P b_{ki}^{P'}$ das i-te Diagonalglied der Produktmatrix $b^P . b^{P'}$. Da die Matrizen b eine Darstellung der Gruppe bilden, so ist

$$b^P . b^{P'} = b^{P \cdot P'}.$$

Beachtet man noch, daß $\chi^P = \sum_i b_{ii}^P$, so folgt

$$\sum_{n>m} x_n x_m = \frac{1}{2} \sum_{P P'} (\chi^P \chi^{P'} - \chi^{P \cdot P'}) J_P J_{P'}. \quad (8)$$

Setzen wir $x_n = E_\sigma + \Delta E_n$ (der Index σ gehört hier eigentlich auch noch zu x_n, ΔE_n; wir lassen ihn der übersichtlichen Schreibweise halber weg), so wird

$$\sum_{n>m} x_n x_m = \sum_{n>m} (E_\sigma + \Delta E_n)(E_\sigma + \Delta E_m) \quad (n, m = 1, \ldots f_\sigma)$$
$$= \frac{f_\sigma (f_\sigma - 1)}{2} E_\sigma^2 + \sum_{n>m} \Delta E_n \Delta E_m; \quad (9)$$

wegen $\sum \Delta E_n = 0$ gilt

$$\sum_{n=1}^{f_\sigma} \Delta E_n^2 = -2 \sum_{n>m} \Delta E_n \Delta E_m. \quad (10)$$

Aus (5), (8), (9), (10) und der Gleichung $f_\sigma = \chi_\sigma^E$ folgt schließlich

$$\sum_{n=1}^{f_\sigma} \Delta E_n^2 = \frac{1}{f_\sigma} \sum_{P P'} (\chi_\sigma^E \chi_\sigma^{P \cdot P'} - \chi_\sigma^P \chi_\sigma^{P'}) J_P J_{P'} \quad (11)$$

und

$$\overline{\Delta E_\sigma^2} = \frac{1}{f_\sigma^2} \sum_{P P'} (\chi_\sigma^E \chi_\sigma^{P \cdot P'} - \chi_\sigma^P \chi_\sigma^{P'}) J_P J_{P'}. \quad (12)$$

Um diese Formeln anwenden zu können, müssen wir noch die Gruppencharaktere für die Permutationen der verschiedenen Klassen ausrechnen. Da alle J_P verschwinden mit Ausnahme der Fälle $P = E$ und P von der Klasse (12) (Transposition), so kommen für $\chi_\sigma^{P \cdot P'}$ nur folgende Typen in Betracht:

$$\chi_\sigma^E,\ \chi_\sigma^{(12)},\ \chi_\sigma^{(123)},\ \chi_\sigma^{(12)(34)}.$$

Diese Gruppencharaktere können nach einer von Heitler (l. c. III) beschriebenen Methode Schurs berechnet werden. Es ergibt sich zunächst für die reziproken Termsysteme*:

$$\left.\begin{aligned}
\chi^{E}_{n-s,\,n+s} &= \frac{(2n)!\,(2s+1)}{(n-s)!\,(n+s+1)!},\\
\chi^{(12)}_{n-s,\,n+s} &= \frac{(2n-2)!\,2\,(2s+1)}{(n-s)!\,(n+s+1)!}\,(s^2+s+n^2-2n),\\
\chi^{(123)}_{n-s,\,n+s} &= \frac{(2n-3)!\,2\,(n-1)}{(n-s)!\,(n+s+1)!}\,\{6s^3+9s^2+s(2n^2-10n+3)\\
&\qquad\qquad +n(n-5)\},\\
\chi^{(12)(34)}_{n-s,\,n+s} &= \frac{4\,(2n-4)!}{(n-s)!\,(n+s+1)!}\,\{2s^5+5s^4+4s^3(n^2-5n+4)\\
&\qquad\qquad +s^2(6n^2-30n+19)\\
&\qquad\qquad +2s(n^4-6n^3+15n^2\\
&\qquad\qquad -14n+3)+n^4-6n^3\\
&\qquad\qquad +14n^2-9n\}.
\end{aligned}\right\}\quad(13)$$

Die Charaktere der tatsächlich vorkommenden Termsysteme unterscheiden sich von den hier benutzten Charakteren ihrer reziproken nur durch das Vorzeichen. Und zwar ist der Charakter des reziproken Systems $\frac{\text{gleich}}{\text{entgegengesetzt gleich}}$ dem des Systems selbst, wenn die Permutation P aus einer $\frac{\text{geraden}}{\text{ungeraden}}$ Anzahl von Transpositionen hervorgeht.

Bis hierher gilt alles ganz allgemein, ohne Beziehung zu den speziellen Annahmen, die wir etwa über das Kristallgitter oder den Atombau der ferromagnetischen Substanz machen.

Wir müssen unsere Annahmen nun weiter spezialisieren, um rechnen zu können. Zunächst folgt aus der Formel (1) und aus den Rechnungen von Heitler und London, daß $J_{(12)}$ mit wachsendem Abstand exponentiell abnimmt. Ein Atom in einem Gitter wird also in der Hauptsache nur mit seinen „Nachbarn“ in Austausch treten können; der Austausch mit irgend einem Atom, das weiter entfernt liegt als die „Nachbaratome“, wird dagegen zu vernachlässigen sein. Die Anzahl der „Nachbarn“ eines Atoms ist z. B. in einem Molekülgitter zweiatomiger Moleküle 1, in der linearen Kette 2, in einem quadratischen Flächengitter 4, im

* Die von Heitler [l. c. III, Gleichung (32)] angegebenen Werte für f_σ und $\chi^{(12)}_\sigma$ sind durch Druckfehler entstellt.

einfach kubischen Gitter 6, im kubisch-raumzentrierten Gitter 8, im kubisch-flächenzentrierten Gitter 12.

Weiter machen wir die Annahme, daß alle nicht verschwindenden Austauschglieder J_P gleich sein sollen (wir nennen diesen Wert J_0). Dies muß der Fall sein, wenn die Atomreste unmagnetisch, d. h. zentralsymmetrisch sind. Wir berechnen also jetzt E_σ und $\overline{\Delta E_\sigma^2}$ für ein Gitter, in dem jedes Atom z Nachbarn hat. Dabei werden wir nur die höchste Potenz in n und s berücksichtigen und niedrigere Glieder streichen; dies bedeutet, daß wir von den Effekten an den Grenzflächen des Kristalls absehen.

Die Anzahl der Transpositionen, die zum Werte J_0 führen (d. h. die Anzahl von Atompaaren kleinsten Abstandes), ist $\frac{z \cdot 2n}{2} = z \cdot n$. Also folgt aus (5) und (13)

$$E_\sigma = -z \cdot \frac{s^2 + n^2}{2n} J_0 + J_E. \tag{14}$$

Zur Berechnung des Wertes von $\overline{\Delta E_\sigma^2}$ brauchen wir zunächst den Wert des Ausdrucks

$$A_{P,P'} = \frac{1}{f_\sigma^2}(\chi^E \chi^{P \cdot P'} - \chi^P \chi^{P'}) \tag{15}$$

für die verschiedenen möglichen Kombinationen von P und P'. Es ergibt sich (bis auf niedrigere Potenzen von n und s):

$$\left.\begin{aligned}
&1.\ P = P' \\
&\qquad A_{(12)(12)} = \frac{(n^2 - s^2)(3n^2 + s^2)}{4n^4}, \\
&2.\ P \text{ und } P' \text{ haben ein Element gemeinsam} \\
&\qquad A_{(12)(13)} = \frac{(n^2 - s^2)s^2}{4n^4}, \\
&3.\ P \text{ und } P' \text{ haben kein Element gemeinsam} \\
&\qquad A_{(12)(34)} = \frac{-(n^2 - s^2)s^2}{2n^5}.
\end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Wenn ein Atom z Nachbarn hat, so kommt der Typus 1 $z \cdot n$-mal vor, der Typus 2 $z(z-1)n$-mal, der Typus 3 $\frac{z^2 n^2}{2}$-mal.

Es folgt schließlich für $\overline{\Delta E_\sigma^2}$ nach Gleichung (12)

$$\overline{\Delta E_\sigma^2} = J_0^2\left(z n \cdot A_{(12)(12)} + 2z(z-1)n A_{(12)(13)} + 2\frac{z^2 n^2}{2} A_{(12)(34)}\right)$$

und

$$\overline{\Delta E_\sigma^2} = J_0^2 z \frac{(n^2 - s^2)(3n^2 - s^2)}{4n^3}. \tag{17}$$

Die mittlere Abweichung der Energie vom Mittelwert (14) ist also von der Größenordnung $\Delta E_\sigma \sim J_0 \sqrt{n}$. — σ bedeutet in den vorhergehenden Formeln stets das Termsystem, das zur Partitio (3) und daher zum Gesamtspinmoment s gehört.

§ 3. Statistik; Anschluß an die Weissschen Formeln. Für die folgenden Überlegungen wird die schon oben erwähnte, allerdings etwas willkürliche Annahme zugrunde gelegt, daß die Verteilung der Energiewerte um den Mittelwert näherungsweise die Form einer Gaußschen Fehlerkurve habe. Da die Gesamtzahl der Terme, die zum Spinmoment s gehören, f_σ beträgt*, so nehmen wir also an, daß

$$\frac{f_\sigma}{\sqrt{2\pi \overline{\Delta E_\sigma^2}}} \cdot e^{-\frac{\Delta E^2}{2\overline{\Delta E_\sigma^2}}} d\Delta E \text{ Terme}$$

zwischen $E_\sigma + \Delta E$ und $E_\sigma + \Delta E + d\Delta E$ liegen.

Nach den bisherigen Rechnungen bleibt die Richtung des Gesamtspinmoments s im Kristall ganz unbestimmt, wenn, wie wir aus dem Ergebnis des Einstein-de Haas-Effektes schließen dürfen, die Bahnmomente der Elektronen im Kristall sich kompensieren. Setzen wir nun den Kristall in ein äußeres Magnetfeld der Stärke H, so tritt zur inneren Energie, die von s abhängt, noch eine äußere Energie, die von der Projektion m von s auf das äußere Feld abhängt. Nach bekannten Formeln gilt für diese Zusatzenergie ($g = 2$ für den Spin!)

$$E' = -\frac{e}{\mu c} \frac{h}{2\pi} H . m \quad (s \geqq m \geqq -s) \tag{18}$$

(μ = Elektronenmasse).

Es entsteht jetzt die Aufgabe, für eine gegebene Temperatur und einen gegebenen Wert von H den wahrscheinlichsten Wert von m auszurechnen. Wir führen als Abkürzungen ein:

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{kT} \cdot \frac{e}{\mu c} H \cdot \frac{h}{2\pi}, \\ \beta &= \frac{z J_0}{kT}. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

* Ohne Pauliprinzip würde wegen der f_σ-fachen Entartung die Gesamtzahl der Terme in allen Systemen, die zur Partitio gehören, gleich f_σ^2 sein. Die Entartung wird aber durch das Pauliprinzip aufgehoben.

Dann bildet man die Zustandssumme (bis auf einen unwesentlichen, von α unabhängigen Faktor):

$$\sum_{s=0}^{n}\sum_{m=-s}^{+s}\int_{-\infty}^{+\infty} d\Delta E \frac{f_o}{\sqrt{2\pi\,\overline{\Delta E_o^2}}}\cdot e^{\alpha m+\beta\frac{s^2}{2n}-\frac{\Delta E}{kT}-\frac{\Delta E^2}{2\,\overline{\Delta E_o^2}}} = \sum_{s=0}^{n}\sum_{m=-s}^{+s} f_o\, e^{\alpha m+\beta\frac{s^2}{2n}+\frac{\overline{\Delta E_o^2}}{2k^2T^2}}.$$

Schließlich folgt nach (17) (wieder unter Weglassung unwichtiger Faktoren):

$$S=\sum_{s=0}^{n}\sum_{m=-s}^{+s} f_o\, e^{\alpha m+\beta\frac{s^2}{2n}-\beta^2\frac{s^2(4n^2-s^2)}{8n^3z}} \tag{20}$$

Bezeichnet man den Ausdruck $e^{\beta\frac{s^2}{2n}-\beta^2\frac{s^2(4n^2-s^2)}{8n^3z}}$ mit $g(s)$ und berücksichtigt, daß $f_o=\binom{2n}{n+s}-\binom{2n}{n+s+1}$, so wird nach Umkehrung der Summationsreihenfolge:

$$S=\sum_{m=-n}^{+n}\sum_{s=|m|}^{n} e^{\alpha m}\cdot g(s)\left[\binom{2n}{n+s}-\binom{2n}{n+s+1}\right],$$

und durch eine Umformung analog zur partiellen Integration:

$$S=S_1+S_2=\sum_{m=-n}^{+n} e^{\alpha m}\,g(m)\binom{2n}{n+m} + \sum_{s=0}^{n}\sum_{m=-s}^{+s} e^{\alpha m}\big(g(s+1)-g(s)\big)\binom{2n}{n+s+1},$$

$$S_2=\sum_{s=0}^{n}\frac{e^{\alpha(s+1)}-e^{-\alpha s}}{e^{\alpha}-1}\cdot\big(g(s+1)-g(s)\big)\binom{2n}{n+s+1}.$$

Da $g(s)$ eine gerade Funktion von s ist, kann man in der hier durchweg benutzten Näherung in S_2 das Glied mit $e^{-\alpha s}$ streichen und dafür die Summe von $s=-n$ bis $s=+n$ erstrecken. Man sieht dann, daß bis auf Faktoren der Größenordnung 1 auch S_2 die Form von S_1 annimmt (wenn man den Summationsbuchstaben s in S_2 durch m ersetzt).

Es folgt schließlich

$$S=F\cdot\sum_{-n}^{+n} e^{\alpha m}\,g(m)\binom{2n}{n+m}, \tag{21}$$

wo F eine Funktion der Größen α und β von der Größenordnung 1 ist (wenn α und β von dieser Größenordnung sind).

Für die weitere Rechnung wird angenommen, daß in S der Ausdruck unter dem Summenzeichen ein steiles Maximum an der Stelle $m = m_0$ ($m_0 \approx$ Mittelwert von m) aufweist, was später verifiziert werden soll. Wir setzen $m = m_0 + (m - m_0)$ und entwickeln im Exponenten von $g(m)$ nach Potenzen von $(m - m_0)$. Es ergibt sich:

$$g(m) \approx e^{\beta \frac{m_0^3}{2n} + \beta \frac{m_0}{n}(m-m_0) - \frac{\beta^2}{8n^3 z}[4 m_0^2 n^2 - m_0^4 + 8 m_0 n^2 (m-m_0) - 4 m_0^3 (m-m_0)]}$$

Also wird S wieder bis auf unwesentliche Faktoren, die von α nicht abhängen:

$$S = F \sum_{m=-n}^{m=n} e^{\left(\alpha + \beta \frac{m_0}{n} - \beta^2 \frac{m_0}{nz} + \beta^2 \frac{m_0^3}{2n^3 z}\right) m} \binom{2n}{n+m}$$

$$= F \left[2 \operatorname{Cof} \left(\frac{\alpha + \beta \frac{m_0}{n} - \beta^2 \frac{m_0}{nz} + \beta^2 \frac{m_0^3}{2n^3 z}}{2} \right) \right]^{2n}. \qquad (22a)$$

Aus S erhalten wir in bekannter Weise den wahrscheinlichsten Wert m_0 nach der Gleichung

$$m_0 = \frac{\partial}{\partial \alpha} \log S = n \operatorname{Tg} \frac{\alpha + \beta \frac{m_0}{n} - \beta^2 \frac{m_0}{nz} + \beta^2 \frac{m_0^3}{2n^3 z}}{2}. \qquad (22)$$

Das von der Differentiation des $\log F$ herrührende Glied ist gegen n zu vernachlässigen. Hierin liegt auch die nachträgliche Rechtfertigung dafür, daß wir im Exponenten in der Zustandssumme nur die höchsten Potenzen in n und s berücksichtigt haben, also Faktoren der Größenordnung 1 vernachlässigten.

Formel (22) ist im wesentlichen identisch mit der bekannten Weissschen Formel für den Ferromagnetismus. Daß in (22) $\operatorname{Tg} x$ an Stelle von $\operatorname{Cotg} x - 1/x$ (wie bei Weiss) steht, rührt davon her, daß für ein Spinmoment nur zwei Stellungen in einem äußeren Felde möglich sind. Setzt man

$$\frac{m_0}{n} = y; \quad \alpha + \beta \frac{m_0}{n} - \beta^2 \frac{m_0}{nz} + \beta^2 \frac{m_0^3}{2n^3 z} = 2x, \qquad (23)$$

so gelten die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} &\text{I.} \quad y = \operatorname{Tg} x, \\ &\text{II.} \quad 2x = \alpha + y\left(\beta - \frac{\beta^2}{z}\right) + \frac{\beta^2}{2z} y^3. \end{aligned}\right\} \qquad (24)$$

Diese Formeln unterscheiden sich von den Weissschen Formeln noch durch das kubische Glied in (24 II). Die Lösungen von (24) konstruiert man am einfachsten wieder graphisch. Fig. 1 ist mit den Werten $\alpha = 0{,}2$; $\beta = 2$; $z = 8$ gezeichnet.

Für kleine oder negative Werte der Konstante β ergibt sich Paramagnetismus. Ferromagnetismus tritt ein, wenn die Tangente der Kurve II für $y = 0$ einen kleineren Winkel mit der x-Achse einschließt als die Tangente von I; hierbei ist vom Einfluß des kubischen Gliedes zunächst abgesehen. Die Bedingung für Ferromagnetismus lautet also

$$\beta\left(1-\frac{\beta}{z}\right) \geqq 2. \tag{25}$$

Diese Bedingung ist nur für hohe Werte von z erfüllbar. Der Maximalwert der linken Seite von (25) ist $\left(\beta_{\max} = \frac{z}{2}\right)$ $\frac{z}{2}\left(1-\frac{1}{2}\right)$, und es folgt:

$$z \geqq 8. \tag{26}$$

Ferromagnetismus ist hiernach nur für die Gittertypen möglich, bei denen ein Atom mindestens acht Nachbarn hat. Für Fe, Co, Ni ist dies der Fall, die Gitter sind alle kubisch, teils raumzentriert ($z = 8$), teils flächenzentriert ($z = 12$). — Bei Mitberücksichtigung des Gliedes dritten Grades in 24 II kann es etwa eben noch für $z = 7$ vorkommen, daß Kurve II zwar (für $\alpha = 0$) am Nullpunkt steiler ansteigt als I, daß aber weiter oben doch noch zwei Schnittpunkte von I und II auftreten. Da $z = 7$ ohnehin nicht vorkommt, wird man dieser Möglichkeit keine physikalische Bedeutung beimessen.

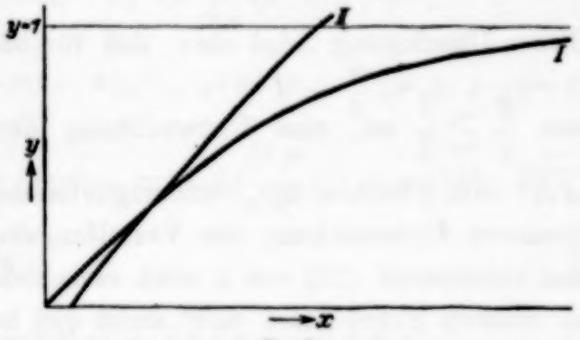


Fig. 1.

Wenn β über den Wert $z/2$ wächst (Anwachsen von β entspricht abnehmender Temperatur), so nimmt nach Gleichung (25) die „Stärke des molekularen Feldes“ wieder ab, für $\beta > \frac{z}{2}\left(1+\sqrt{1-\frac{8}{z}}\right)$ gibt es nur mehr Paramagnetismus. Wir glauben nicht, daß dieses Resultat physikalische Bedeutung hat. Mathematisch kommt es nämlich durch die angenommene Gaußsche Verteilung der Energiewerte zustande, die zur Folge hat, daß auch für kleine Werte von s Termwerte vorkommen, die (bei positivem J_0) ebenso tief liegen oder tiefer wie die Energie, welche zu $s = n$ gehört. In Wirklichkeit gibt es sicher keinen Energiewert, der tiefer liegt (wenn J_0 positiv) als der für $s = n$. Die

Abweichungen der wirklichen Energieverteilungskurve von der angenommenen machen sich natürlich bei abnehmenden Temperaturen mehr und mehr bemerkbar.

Man wird die hier versuchte vorläufige Theorie dadurch verbessern müssen, daß man die höheren Schwankungsmittelwerte $\overline{\Delta E^3}$, $\overline{\Delta E^4}$ usw. ausrechnet und entsprechend verbesserte Verteilungskurven der Termwerte konstruiert. In dieser verbesserten Theorie werden auf der linken Seite von Gleichung (25) entsprechend höhere Potenzen von β auftreten; die linke Seite von (25) ist also eigentlich eine transzendente Funktion von β; der Wert, den wir hier für die linke Seite von (25) gewonnen haben, wird etwa einer beim zweiten Gliede abgebrochenen Entwicklung dieser Funktion nach Potenzen von $\frac{\beta}{z} = \frac{J_0}{kT}$ entsprechen (unsere Glieder $\beta - \frac{\beta^2}{z}$ können wohl nur um geringe Beträge von den ersten zwei Gliedern der wahren Potenzreihe jener Funktion verschieden sein). Aus dieser Überlegung folgt aber, daß für höhere Werte von $\frac{\beta}{z}$, sagen wir von $\frac{\beta}{z} \gtrsim \frac{1}{2}$ an, eine Untersuchung der höheren Schwankungsgrößen $\overline{\Delta E^n}$ zum Studium des Ferromagnetismus unerläßlich ist. Eine solche genauere Untersuchung der Verteilungskurve wird auch wahrscheinlich den Grenzwert (26) von z noch verschieben. Aber qualitativ wird sich an unseren Ergebnissen wohl nicht viel ändern.

Wenn β erheblich kleiner ist als der durch (25) gegebene Grenzwert, so liefert die Gleichung (24), wie schon erwähnt, Paramagnetismus. Die Rechnung ergibt für kleine Werte von α: $\left(\mathfrak{Tg}\, x \approx x - \frac{x^3}{3} \cdots\right)$:

$$y = \frac{\alpha}{2 - \beta + \frac{\beta^2}{z}} + \frac{\alpha^3}{\left(2 - \beta + \frac{\beta^2}{z}\right)^4}\left(\frac{\beta^2}{2z} - \frac{2}{3}\right) + \cdots \qquad (27)$$

Das erste Glied dieser Reihe gibt das Curiesche Gesetz mit einer Modifikation, ähnlich wie in der Weisschen Theorie:

$$m_0 \text{ prop } \frac{1}{T - \Theta} \frac{T}{T\left(1 + \sqrt{1 - \frac{8}{z}}\right) - \Theta\left(1 - \sqrt{1 - \frac{8}{z}}\right)}.$$

Hierin ist die kritische Temperatur

$$\Theta = \frac{2 J_0}{k\left(1 - \sqrt{1 - \frac{8}{z}}\right)}.$$

Bevor ich zur Diskussion des numerischen Wertes von J_0 übergehe, will ich die früher aufgestellte Behauptung rechtfertigen, daß die Glieder der Zustandssumme (21) ein sehr steiles Maximum an der Stelle $m = m_0$ aufweisen. Ich berechne zu diesem Zwecke das mittlere Schwankungsquadrat $\overline{\Delta m^2}$ von m um m_0. Es ist

$$\overline{\Delta m^2} = \overline{m^2} - m_0^2$$

und

$$\overline{m^2} = \frac{1}{S} \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha^2}.$$

Aus (22a):

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha} = n (e^x + e^{-x})^{2n-1} (e^x - e^{-x}) F + \frac{\partial F}{\partial \alpha} (e^x + e^{-x})^{2n},$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \alpha^2} = \frac{n(2n-1)}{2} (e^x + e^{-x})^{2n-2} (e^x - e^{-x})^2 F + \frac{n}{2} (e^x + e^{-x})^{2n} F$$
$$+ 2n \frac{\partial F}{\partial \alpha} (e^x + e^{-x})^{2n-1} (e^x - e^{-x}) + \frac{\partial^2 F}{\partial \alpha^2} (e^x + e^{-x})^{2n}.$$

Daraus in erster Näherung:

$$\overline{m^2} = m_0^2 + \frac{n}{2}(1 - \mathfrak{Tg}^2 x) + 2n \mathfrak{Tg}\, x \cdot \frac{\partial}{\partial \alpha} \log F.$$

Es wird also

$$\overline{\Delta m^2} = \frac{n}{2}\left(1 - \mathfrak{Tg}^2 x + 4 \mathfrak{Tg}\, x \frac{\partial}{\partial \alpha} \log F\right).$$

Die wahrscheinliche Abweichung des Moments m vom erwarteten Wert m_0 ist also nur von der Größenordnung $\sqrt{n}$, die im Exponenten von $g(m)$ in Gleichung (22) vernachlässigten Glieder sind von der Größenordnung $\frac{\Delta m^2}{n}$, also Größenordnung 1 — in Übereinstimmung mit dem durchweg erstrebten Grad der Annäherung. Die vernachlässigten Glieder sind von der Ordnung der Grenzflächeneffekte.

§ 4. Größe und Vorzeichen des „molekularen Feldes". Die Konstante β muß von der Größenordnung 1 sein, damit Ferromagnetismus möglich ist; also muß $J_0 \sim kT$ sein, wo T bei Fe, Co, Ni Werte der

Ordnung 10^3 Grad annimmt. Es folgt $J_0 \sim 10^{-13}$ erg $\sim \frac{1}{100}$ der Energie des Wasserstoffgrundzustandes. Dies ist eben die Ordnung der Energiebeträge, die für Austauschglieder der Form (1) zu erwarten ist, wenn die Atome nahe nebeneinander liegen. Wenn der Atomabstand größer wird, nehmen die Austauschglieder exponentiell ab. Dies ist der Grund dafür, daß Eisen- oder Nickelsalzlösungen niemals ferromagnetisch sind.

Sehr viel schwieriger ist die Frage nach dem Vorzeichen von J_0 zu beantworten. Heitler und London machen in ihrer Theorie der homöopolaren Bindung die Annahme, daß J_0 ganz allgemein negativ sei, was Ferromagnetismus ausschließen würde. Für den Spezialfall, daß sich die Elektronen ungestört im 1 S-Zustand befinden, folgt nämlich aus allgemeinen Sätzen, daß die Energiewerte so liegen müssen, wie es negativen J_0-Werten entspricht. Eine solche Schlußweise ist indessen nur auf den 1 S-Zustand der Elektronen anwendbar, und man kann zeigen, daß für hohe Hauptquantenzahlen J_0 im allgemeinen positiv wird. Es handelt sich um den Ausdruck:

$$J_0 = \frac{1}{2}\int \psi_k^{\varkappa}\psi_k^{\lambda}\psi_l^{\varkappa}\psi_l^{\lambda}\left(\frac{2e^2}{r_{kl}} + \frac{2e^2}{r_{\varkappa\lambda}} - \frac{e^2}{r_{\varkappa k}} - \frac{e^2}{r_{\varkappa l}} - \frac{e^2}{r_{\lambda k}} - \frac{e^2}{r_{\lambda l}}\right) d\tau_k\, d\tau_l \quad (1)$$

$\varkappa$ und λ waren die Indizes der Atomkerne, k und l die der Elektronen. Die ψ seien zunächst Wasserstoffeigenfunktionen, es wird sich später zeigen, daß die Überlegungen für andere Zentralfelder in der Nähe der Kerne genau so gut gelten. Zunächst kann man bestimmt sagen, daß J_0 für sehr kleine Werte von $r_{\varkappa\lambda}$ positiv wird, da dann das Glied $\frac{1}{r_{\varkappa\lambda}}$ alle anderen überwiegt. Dieses Resultat braucht aber keine physikalische Bedeutung zu haben, da für sehr kleine Werte von $r_{\varkappa\lambda}$ eben die ganze Art der Annäherung illusorisch wird (vgl. eben den Fall des 1 S Terms!). Es kommt also auf den Wert von J_0 für große $r_{\varkappa\lambda}$ an. Wenn J_0 dort positiv ist, wird man annehmen dürfen, daß es im allgemeinen für alle Werte $r_{\varkappa\lambda}$ positiv bleibt. Wir untersuchen also weiter, wie eine Ladungsverteilung der Dichte $\psi_k^{\varkappa}\psi_k^{\lambda}$ bei großen Abständen $r_{\varkappa\lambda}$ aussieht, zunächst etwa für höhere S-Terme. Die Schrödingerfunktionen enthalten als das wichtigste Glied eine e-Funktion, und $\psi_k^{\varkappa}\psi_k^{\lambda}$ enthält daher den Faktor $e^{-\frac{r_{k\varkappa}+r_{k\lambda}}{a_0 n}}$ (a_0 Bohrscher Wasserstoffradius; n Hauptquantenzahl; — eine Verwechslung mit der Elektronenanzahl $2n$ ist wohl nicht zu befürchten). Sieht man von den übrigen Faktoren ab, so ist also die Dichte konstant auf konfokalen Rotationsellipsoiden um die beiden Kerne. Bei wachsendem

Abstand der Kerne artet das Ladungsellipsoid aus in einen Zylinder um die Verbindungslinie der Kerne (dies trifft zu bei jedem Werte der Hauptquantenzahl). Die e-Funktion erscheint weiterhin multipliziert mit einem Polynom in $r_{k\varkappa}$ bzw. $r_{k\lambda}$ vom $(n-1)$-ten Grade. Die Nullstellen dieses Polynoms liegen alle in der Nähe der Kerne, in größerem Abstand von ihnen genügt es, das Polynom durch die höchste Potenz r^{n-1} zu ersetzen. Auch der Verlauf der Zentralkraft in Abständen der Ordnung a_0 vom Kern ist ganz unwesentlich, wenn nur $r_{\varkappa\lambda}$ hinreichend groß ist. — Die Dichteverteilung der Ladung über die Länge des oben beschriebenen Zylinders ist also nicht gleichförmig, sondern näherungsweise proportional $r_{k\varkappa}^{n-1} r_{k\lambda}^{n-1}$. Für kleine Werte von n ist diese Verteilung noch ziemlich gleichförmig, es läßt sich leicht einsehen, daß dann in J_0 die negativen Glieder erheblich überwiegen. Mit wachsendem n dagegen erhält die Dichteverteilung ein immer steileres Maximum in der Mitte zwischen beiden Kernen. In der Grenze sehr großer Werte von n strebt daher der Mittelwert der Glieder vom Typus $\frac{1}{r_{k\varkappa}}$, genommen über die oben angegebene Dichteverteilung, dem Werte $\frac{2}{r_{\varkappa\lambda}}$ zu:

$$\overline{\frac{1}{r_{k\varkappa}}} = \overline{\frac{1}{r_{k\lambda}}} = \overline{\frac{1}{r_{l\varkappa}}} = \overline{\frac{1}{r_{l\lambda}}} \to \frac{2}{r_{\varkappa\lambda}}.$$

Das Glied mit $\frac{1}{r_{kl}}$, das „Selbstpotential“ der Dichteverteilung, steigt dagegen mit wachsendem n über alle Grenzen. Für hinreichend hohe Hauptquantenzahlen ist also J_0 sicher positiv. Man kann leicht zeigen, daß an diesem Resultat sich nichts ändert, wenn man die Rechnung für $P, D \ldots$ oder irgendwelche andere höhere Zustände durchführt. Der Grenzwert n, bei dem J_0 zum ersten Male positiv werden kann, ist schwer exakt zu bestimmen. Eine Überschlagsrechnung ergab $n = 3$. Dieser Grenzwert wird eventuell noch vom Werte der übrigen Quantenzahlen mit abhängen. Die Tatsache, daß z. B. das Sauerstoffmolekül empirisch ein magnetisches Moment $2 \cdot \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$ im Grundzustand besitzt, scheint zu zeigen, daß schon für $n = 2$ J_0 positiv sein kann. Andererseits dürfte aus den vielfach beobachteten negativen kritischen Temperaturen (z. B. bei γ-Eisen) folgen, daß auch für höhere Hauptquantenzahlen J_0 manchmal negativ wird.

Schlußbemerkungen. Die hier beschriebenen Rechnungen führten zu zwei Bedingungen für das Auftreten von Ferromagnetismus:

1. Das Kristallgitter muß von solcher Art sein, daß jedes Atom mindestens 8 Nachbarn hat.

2. Die Hauptquantenzahl der für den Magnetismus verantwortlichen Elektronen muß $n \gtrsim 3$ sein.

Beide Bedingungen zusammen reichen noch lange nicht aus, um Fe, Co, Ni vor allen anderen Stoffen auszuzeichnen; aber Fe, Co, Ni genügen den Bedingungen. Es war ja auch zu erwarten, daß die hier entworfene Theorie einstweilen nur ein qualitatives Schema bieten kann, in das die ferromagnetischen Phänomene später vielleicht eingeordnet werden. Die Theorie bedarf einer Erweiterung für den Fall mehrerer Austauschelektronen pro Atom; ein eingehenderes Studium der $J_{(kl)}$-Werte sowie der Verteilungskurve der Termwerte wird erforderlich sein. Auf diese Fragen wie auf einen eingehenderen Vergleich der Theorie mit den experimentellen Resultaten hoffe ich später eingehen zu können.

Leipzig, Institut für theoretische Physik der Universität.

Neue Gesetzmäßigkeiten im Bandenspektrum des Heliums. I.

Von **G. H. Dieke, T. Takamine** und **T. Suga** in Tokio.

(Eingegangen am 2. Mai 1928.)

Auf Grund neuer Aufnahmen mit einer lichtstarken Entladungsröhre und hoher Dispersion konnte eine Reihe von neuen Heliumbanden gefunden werden. Die in vorliegender Mitteilung angeführten Banden haben alle den $2p$-Term als Endterm und Anfangsterme x, y, z, deren Eigenschaften von denen der bisher bekannten Terme stark abweichen. Die entsprechenden Ortho- und Parabanden sind in ihrer Struktur vollkommen analog. Außerdem wurde eine Anzahl neuer Schwingungsbanden gefunden, worunter einige mit $n = 2$ sind. Die Konstanten der Schwingungsbanden wurden berechnet.

Das Spektrum des Heliummoleküls gehört dank der Arbeiten von Curtis*, Fowler** und anderen zu den am besten bekannten Bandenspektren. Alle bisher bekannten Banden wurden von Mulliken*** in ein Schema eingeordnet, das weitgehende Analogie mit dem Spektrum des Heliumatoms zeigt, und die innere Struktur der Banden war eine wichtige Richtschnur bei der Aufstellung einer allgemeinen Bandensystematik. Es gibt aber im Heliumbandenspektrum eine große Anzahl von Linien, die noch nicht in Banden eingeordnet sind, und es ist wünschenswert, die Analyse des Spektrums so vollständig wie möglich durchzuführen. Dies scheint um so wichtiger, als wir nicht hoffen können, andere Bandenspektra, vielleicht mit Ausnahme des Wasserstoffspektrums, mit einer ähnlichen Vollständigkeit kennenzulernen. Erst wenn alle Banden bekannt und eingeordnet sind, wird es möglich sein, sich ein klares und vollständiges Bild vom Bau des Spektrums zu machen.

Vor kurzem haben Weizel und Füchtbauer**** die Kenntnis des Heliumbandenspektrums um ein wesentliches Stück erweitert. Sie fanden eine Reihe von neuen, meist schwächeren Banden, die sie als Übergänge zwischen Niveaus mit der Schwingungsquantenzahl Eins deuten konnten.

---

* W. E. Curtis, Proc. Roy. Soc. (A) **101**, 38, 1922; **103**, 315, 1923.
** A. Fowler, ebenda **91**, 208, 1915.
*** R. S. Mulliken, Proc. Nat. Acad. **12**, 158, 1926; Phys. Rev. **28**, 1202, 1926.
**** W. Weizel und Chr. Füchtbauer, ZS. f. Phys. **44**, 431, 1927.

Da die meisten Teile des Heliumspektrums sehr linienreich sind, ist es nötig, mit verhältnismäßig großer Dispersion zu arbeiten. Wir haben daher das Heliumspektrum, nach einigen Vorversuchen mit Apparaten kleinerer Dispersion, in der ersten, zweiten und teilweise in der dritten Ordnung eines Konkavgitters von 15 Fuß Krümmungsradius photographiert. Durch die Konstruktion einer geeigneten Entladungsröhre war es möglich, die Linien mit genügender Intensität zu erhalten.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Teil unserer Resultate mitgeteilt. Die hier angeführten Banden liegen hauptsächlich im Roten und Gelben, wo die Anordnung der Linien verhältnismäßig übersichtlich ist. Ihre Struktur weicht beträchtlich von der der bis jetzt bekannten Heliumbanden ab, und ähnliche Banden sind auch noch nicht in anderen Spektren beobachtet worden. Wir beschränken uns jedoch in dieser Arbeit auf die Mitteilung der empirischen Gesetzmäßigkeiten und werden auf die Interpretation der neu gefundenen Niveaus in einer folgenden Mitteilung eingehen. Da wir mit bedeutend größerer Dispersion arbeiten konnten als Weizel und Füchtbauer, konnten wir die Resultate dieser Verfasser an einigen Stellen vervollständigen und verbessern.

I. Experimentelle Anordnung.

Um das Spektrum mit genügender Intensität bei hoher Dispersion erhalten zu können, war es nötig, eine sehr lichtstarke Entladungsröhre zu konstruieren. Wir erhielten gute Resultate mit einem etwa 1 m langen und 20 mm weiten Entladungsrohr aus Pyrexglas. Die Elektroden waren aus Wolfram und in kurze Seitenröhren eingeschmolzen. Die Energie für die kondensierte Entladung wurde von zwei parallel geschalteten 0,3 Kilowatt-Transformatoren geliefert. Der Heliumdruck variierte von wenigen Millimetern bis zu einigen Zentimetern Hg. Die Reinigung des Heliums geschah durch wiederholtes Zirkulierenlassen des Gases durch Holzkohle, die mit flüssiger Luft gekühlt war. Das Helium enthielt etwas Neon, das aber auf die Intensität des Bandenspektrums keinen merkbaren Einfluß zu haben scheint. Im Roten boten die Neonlinien sehr bequeme Standards. Außerdem konnten wir nur Wasserstoff als Verunreinigung feststellen*.

* Auf einer Platte trat infolge mangelhafter Kühlung die Hg-Linie λ 4358 Å.-E. mit ungefähr derselben Intensität wie eine starke Bandenlinie auf. Die Anwesenheit des Quecksilbers schien aber die Intensität des Heliumbandenspektrums nicht merklich zu beeinflussen.

Nach Vorversuchen mit Prismenspektrographen und einem kleinen Gitter benutzten wir ein Konkavgitter mit 15 Fuß Krümmungsradius in der ersten, zweiten und dritten Ordnung. Die Intensität war genügend, um die stärkeren Stellen mit vierstündiger Belichtungszeit gut ausexponiert zu erhalten. Bei den schwächeren und weniger linienreichen Gebieten begnügten wir uns mit der zweiten und ersten Ordnung.

Die Umgebung des Gitters war durch einen Thermostaten auf konstanter Temperatur gehalten. Aber es war bei der Anordnung, mit der wir arbeiten mußten, unmöglich, im ganzen Raume Temperaturkonstanz zu erreichen, und deshalb mußten wir mit beschränkten Belichtungszeiten rechnen. In den meisten Gebieten würde eine längere Belichtung auch kaum noch Vorteile gebracht haben, da die stärkeren Linien dann so stark überexponiert werden, daß sie die schwächeren, die durch die längere Exposition noch zum Vorschein kommen würden, verdecken.

Messung. Die Platten wurden in der gewöhnlichen Weise unter dem Komparator gemessen, wobei das Eisenspektrum als Vergleichsspektrum diente. Wir konnten bei unserer Anordnung eine kleine Verschiebung des Vergleichsspektrums in bezug auf das Heliumspektrum nicht immer ganz vermeiden, und deshalb sind die absoluten Wellenlängen in manchen Fällen möglicherweise mit kleinen Fehlern behaftet*. (Die Verschiebungen betragen höchstens einige hundertstel Ångström-Einheiten.) Für die Aufstellung der Regelmäßigkeiten sind diese aber bedeutungslos, weil es dabei nur auf die relativen Wellenlängen ankommt. Wenn die Linien einer Bande auf verschiedenen Platten gemessen werden mußten, wozwischen eine solche Verschiebung stattgefunden hatte, wurde diese mit Hilfe der beiden Platten gemeinsamen Linien korrigiert. Im gelben und roten Teile des Spektrums wurden die Neonlinien als Standards gebraucht, und da diese von dem sich im Helium als Verunreinigung befindlichen Neon herrührten, konnte dort eine Verschiebung zwischen Helium- und Vergleichsspektrum nicht stattfinden.

Die Dispersion beträgt ungefähr 3,9, 2,0 und 1,4 Å.-E./mm in der ersten, zweiten und dritten Ordnung, und wir schätzen die Meßgenauigkeit, d. h. die relative Genauigkeit benachbarter Linien, zu ungefähr 0,008 Å.-E. in der ersten, 0,004 Å.-E. in der zweiten und 0,003 Å.-E. in der dritten

* Es sind Versuche im Gange, um mit einer anderen Anordnung diese Verschiebung zu beseitigen und so vollkommen korrekte Wellenlängen zu erhalten.

Ordnung. Die Unsicherheit in den relativen Wellenlängen weiter entfernt liegender Linien ist natürlich größer.

In den folgenden Tabellen sind bei den Wellenlängen derjenigen Banden, die in der ersten Ordnung gemessen sind, nur die hundertstel Ångström-Einheiten angegeben. Bei den übrigen Banden ist mitgeteilt, ob sie in der zweiten oder dritten Ordnung gemessen sind. Die Intensitätsangaben beruhen auf rohen Schätzungen, und die Intensitätsangaben verschiedener Banden sind im allgemeinen nicht vergleichbar. Wenn eine Intensitätsangabe in Klammern steht, bedeutet dies, daß die betreffende Linie mit einer anderen zusammenfällt.

II. Bezeichnung der Linien usw.

Wir schließen uns eng an die von Mulliken, Weizel und Füchtbauer gebrauchte Nomenklatur an. Wenn mit grober Annäherung die Rotationsenergie durch $Bm(m+1)$, m ganze Zahl, dargestellt werden kann, bezeichnen wir das betreffende Niveau mit m. Bekanntlich fallen im Heliumspektrum wie in den Bandenspektren anderer symmetrischer Moleküle abwechselnd die Rotationsniveaus aus. Wir bezeichnen einen Elektronenzustand mit dem Index a, wenn m nur ungerade, und mit b, wenn m nur gerade Werte annehmen kann (also z. B. s_a, d_b usw.)*. Ferner erinnern wir daran, daß Mulliken** alle von Curtis analysierten Banden in ein einheitliches Schema gebracht hat, das viele Ähnlichkeiten mit dem Linienspektrum des Heliums zeigt. Die daraus entstandene Bezeichnungsweise s-, p-, d-Term sowie „Ortho"- und „Par"-Helium wird auch hier gebraucht, ohne damit natürlich sagen zu wollen, daß die Bedeutung der Symbole dieselbe ist wie bei den Linienspektren. Die Orthoterme werden durch kleine, die Paraterme durch große Buchstaben bezeichnet. Die neuen Terme werden vorläufig mit den letzten Buchstaben des Alphabets benannt, da wir auf die Interpretation der Terme erst eingehen möchten, wenn das Spektrum so vollständig wie möglich analysiert ist. Einen Teil der für das Verständnis der Terme wichtigen

---

* Dabei sind wir in Übereinstimmung mit Mullikens letzter Arbeit (Phys. Rev. **30**, 785, 1927), worin er die früher von ihm und Füchtbauer und Weizel gebrauchte Bezeichnungsweise abändert. Die hier gebrauchte Benennung ist eine für den speziellen Fall des Heliumbandenspektrums vereinfachte Form der dort vorgeschlagenen allgemeinen Bezeichnungsweise. Vgl. auch die Fußnote zu S. 644.

** R. S. Mulliken, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 158, 1926.

Banden müssen wir für die nächste Mitteilung zurücklassen, da sie in einer sehr unübersichtlichen Stelle des Spektrums liegen, die erst teilweise analysiert werden konnte. Eine Sicherheit der Richtigkeit der Einordnung der Linien kann man dort erst erhalten, wenn möglichst alle Linien eingeordnet sind. Oszillationsquantenzahlen werden, wenn nötig, besonders hinzugefügt, z. B. $3p_a$ $(n = 1)$, und die Indizes a und b werden weggelassen, wenn keine Verwechselung zu befürchten ist. Die Linien werden mit der Nummer des Endzustandes bezeichnet*. Also erhalten z. B. die Linien, die den Übergängen $6 \to 5$, $5 \to 5$, $4 \to 5$ angehören, die Bezeichnung $R(5)$, $Q(5)$, $P(5)$. Wenn es nötig ist, zwischen mehreren P-, Q-, und R-Zweigen zu entscheiden, geschieht dies durch einen Index a oder b, der sich auf den Endzustand bezieht. Um den Vergleich unserer Resultate mit denen der früheren Autoren zu erleichtern, geben wir das Schema der bis jetzt bekannten Bandentypen in der hier gebrauchten Bezeichnungsweise. Dabei deuten wir die Übergänge durch Pfeile an, weil in der Darstellung der Linien als Differenz zweier Terme keine einheitlichen Gewohnheiten herrschen. So bedeutet in $\nu = T_1 - T_2$ T_1 manchmal den Anfangszustand oder, wie gewöhnlich bei den Linienspektren, den Endzustand.

Die Banden der Hauptserie können geschrieben werden:

$$\begin{aligned} P(m)&: \quad p_b(m-1) \to s(m), \\ Q(m)&: \quad p_a(m) \quad\;\; \to s(m), \\ R(m)&: \quad p_b(m+1) \to s(m). \end{aligned}$$

Die Banden $\lambda\,640\,(2p - 3s)$ und $\lambda\,454\,(2p - 4s)$:

$$\begin{aligned} P(m)&: \quad s(m-1) \to p_b(m), \\ Q(m)&: \quad s(m) \quad\;\; \to p_a(m), \\ R(m)&: \quad s(m+1) \to p_b(m) \end{aligned}$$

---

* Man hätte natürlich genau so gut den Linien, die von demselben Anfangszustand ausgehen, dieselbe Nummer geben können. Aber im Heliumspektrum ist die hier befolgte Bezeichnungsweise etwas bequemer, weil wir als Endzustände nur die vier bekannten Terme $2s$, $2p$, $2S$ und $2P$ erwarten müssen, während die Mannigfaltigkeit der Anfangsterme viel größer ist und manche der neuen Anfangsterme eine komplizierte Struktur besitzen, wo die Numerierung nicht ohne weiteres einleuchtend ist. Der Umstand, daß für den P-Zweig und den P-Term derselbe Buchstabe gebraucht wird, dürfte kaum Anlaß zu Verwechselungen geben. So ist z. B. eine Bezeichnung wie $2P - 4S$, $P(3)$ ohne weiteres verständlich.

und die Bande $\lambda\,573$ $(2p - 3d)$:

$$P_a(m): \quad d_b(m-1) \to p_a(m), \qquad P_b(m): \quad d_a(m-1) \to p_b(m),$$
$$Q_a(m): \quad d_a(m) \to p_a(m), \qquad Q_b(m): \quad d_b(m) \to p_b(m),$$
$$R_a(m): \quad d_b(m+1) \to p_a(m), \qquad R_b(m): \quad d_a(m+1) \to p_b(m).$$

Hieraus folgen die von Kratzer* und Curtis** gefundenen Kombinationsbeziehungen.

Für die Hauptserie:

$$R(m)-P(m) = p_b(m+1)-p_b(m-1), \quad R(m-1)-P(m+1) = s(m+1)-s(m-1),$$
$$R(m)-Q(m) = p_b(m+1)-p_a(m),$$
$$Q(m)-P(m) = p_a(m)-p_b(m-1),$$

für die $2p - ms$-Banden:

$$R(m)-P(m) = s(m+1)-s(m-1), \quad R(m-1)-P(m+1) = p_b(m+1)-p_b(m-1),$$
$$R(m)-Q(m+1) = p_a(m+1)-p_b(m),$$
$$Q(m)-P(m+1) = p_b(m+1)-p_a(m)$$

und für die Bande $\lambda\,573$:

$$R_b(m)-P_b(m) = d_a(m+1)-d_a(m-1), \quad R_a(m-1)-P_a(m+1) = p_a(m+1)-p_a(m-1)$$
$$R_a(m)-P_a(m) = d_b(m+1)-d_b(m-1), \quad R_b(m-1)-P_b(m+1) = p_b(m+1)-p_b(m-1),$$
$$R_a(m)-Q_a(m) = d_b(m+1)-d_a(m), \quad R_a(m)-Q_b(m+1) = p_b(m+1)-p_a(m),$$
$$Q_a(m)-P_a(m) = d_a(m)-d_b(m-1), \quad Q_b(m)-P_a(m+1) = p_a(m+1)-p_b(m)$$

und die daraus durch Vertauschung der Indizes a und b hervorgehenden.

Die obigen Beziehungen sind natürlich nicht alle unabhängig voneinander. Wir werden im folgenden oft von diesen Kombinationsbeziehungen Gebrauch machen.

III. Resultate.

Zwischen den von Curtis untersuchten Banden λ 573 mμ und λ 640 mμ befindet sich eine große Anzahl von bisher nicht eingeordneten Linien großer Intensität. Im Gegensatz zu den meisten mehr nach Violett zu gelegenen Stellen kann man hier meist die gesetzmäßige Anordnung der Linien auf den ersten Blick erkennen, und deshalb kann die Struktur dieser Banden mit großer Sicherheit bestimmt werden und dient als Leit-

* A. Kratzer, ZS. f. Phys. **16**, 353, 1923.
** l. c.

schnur in den komplizierteren Gebieten. Bei der Analyse sind natürlich Kombinationsbeziehungen von der größten Wichtigkeit und entscheiden über die Richtigkeit der Zuordnung der Linien. Daneben kann der Intensitätsverlauf herangezogen werden und der regelmäßige Verlauf der zweiten Differenzen. Doch ist das letztere Kriterium hier von weniger Nutzen, weil fast alle neuen Terme nicht vom Deslandresschen Typus sind, also die zweiten Differenzen auch nicht angenähert konstant sind. Ferner versagt es vollständig bei Störungen.

A. Die Orthobanden λ 588, 589, 595, 445.

Die Tabelle 1 enthält vier neue Banden, die alle den $2p$-Term als Endterm haben. Sie sind, wie die meisten anderen Heliumbanden, nach Rot abschattiert. Die erste Bande (λ 588) hat einen starken P- und R-Zweig mit einer Kante bei λ 5862 Å.-E. Die Differenzen $R(m) - P(m+2)$ sind in der Tabelle 4 angegeben, und ihre Übereinstimmung mit den entsprechenden Differenzen $R_a(m) - P_a(m+1)$ der Bande λ 573 zeigt, daß

$$R(m) - P(m+2) = 2p_a(m+2) - 2p_a(m),$$

also der Endzustand $2p_a$ sein muß. Der Anfangszustand fällt mit keinem der schon bekannten Terme zusammen. Seine effektive Quantenzahl ist 2,96*. Wir bezeichnen ihn mit $3x$, so daß die Bande λ 588 die Bezeichnung $2p - 3x$ erhält und geschrieben werden kann:

$$\begin{aligned} P(m):&\ 3x(m-1) \to 2p_a(m),\\ R(m):&\ 3x(m+1) \to 2p_a(m),\\ [Q(m):&\ 3x(m) \quad\ \to 2p_b(m)]. \end{aligned}$$

Wenn ein Q-Zweig vorhanden ist, muß er die $2p_b$-Terme als Endterme haben, da die $2p_a$-Terme für gerade Werte von m nicht bestehen. Seine Lage kann aus dem P-Zweig mit Hilfe der Differenzen $p_a(m+1) - p_b(m)$, die aus den Banden λ 573, 640 oder 454 bekannt sind (siehe Tabelle 5), oder aus dem R-Zweig mit Hilfe der Differenzen $p_b(m+1) - p_a(m)$ berechnet werden. Man erhält so (aus dem P-Zweig)

$Q(2)$	$Q(4)$	$Q(6)$	$Q(8)$	$Q(10)$	$Q(12)$	$Q(14)$	$Q(16)$	$Q(18)$
16 982,49	972,39	956,73	936,64	912,13	883,66	852,17	817,49	780,31

* Die Konstanten, Termwerte usw. der neuen Banden werden in der nächsten Mitteilung gegeben.

Vergleicht man diese Werte mit den beobachteten der Tabelle 1, so sieht man, daß mit Ausnahme der Linien $Q(6)$ und $Q(8)$ alle berechneten Linien aufgefunden worden sind, und wir halten trotz dieser Intensitätsunregelmäßigkeiten die zahlenmäßige Übereinstimmung der übrigen Linien für zu gut, als daß sie dem Zufall zugeschrieben werden könnte. Die Linie $Q(4)$ ist so schwach, daß sie gerade noch eben gemessen werden kann. Es ist möglich, daß für den $3x$-Zustand für kleine Rotationsgeschwindigkeiten die Q-Übergänge verboten sind, daß aber mit zunehmender Rotation Störungen auftreten, die den Q-Zweig möglich machen. Die große Intensität der Linie $Q(2)$ würde dann von dem zufälligen Zusammenfallen mit einer anderen Linie herrühren. Auf jeden Fall ist der Q-Zweig viel schwächer als der P- und R-Zweig.

Für die Deutung der Banden ist es von großer Wichtigkeit, zu wissen, welche Linien in der Nähe der Nullinie ausfallen. Bei der Bande $2p - 3x$ ist die Linie $P(3)$ anwesend, dagegen $P(1)$ offenbar abwesend. Die Linie $R(1)$, die vorhanden sein sollte, kann nicht beobachtet werden, weil sie durch die starke Heliumatomlinie D_3 verdeckt wird. Wir können also schließen, daß $x(2)$ der erste mögliche x-Zustand ist.

Die Bande λ 589 ($2p - 3y$). Eine andere intensive Bande wird teilweise von der vorigen überlagert. Sie besteht aus einem Q-artigen Zweig, der bei λ 5894 anfängt, einem Zweig vom R-Typus mit einer Kante bei λ 5851 und einem dritten Zweig, der in die Bande 573 hineinläuft und ungefähr den doppelten Linienabstand hat, wie er bei den R-Zweigen der Heliumbanden üblich ist und deshalb einer Änderung der effektiven Rotationsquantenzahl um zwei Einheiten entspricht. Wir bezeichnen ihn als S-Zweig und die beiden anderen Zweige ihrem Aussehen nach als Q- und R-Zweig*. Die Differenzen $S(m) - Q(m+2)$ (Tabelle 4)

---

* Der Umstand, daß sich die effektive Rotationsquantenzahl um zwei Einheiten ändert, ist natürlich nicht als eine Verletzung der Auswahlregel für j aufzufassen. Viele Autoren bezeichnen einen Bandenzweig als P-, Q- oder R-Zweig, je nachdem das totale Impulsmoment j des Moleküls sich um $+1$, 0 oder -1 ändert. Bei den Banden mit einfacher Struktur führen beide Bezeichnungsweisen zu derselben Benennung. Für komplizierte Fälle hat Mulliken (Phys. Rev. **30**, 785, 1927) vorgeschlagen, das Aussehen des Zweiges mit einem links oben angefügten Index zu bezeichnen. So bedeutet z. B. ${}^{Q}P$, daß wir einen P-Zweig haben (für den also $j \to j+1$), der das Aussehen eines Q-Zweiges hat. In dieser Bezeichnungsweise müssen die drei Zweige der Bande λ 589 ${}^{Q}P$, ${}^{R}Q$ und ${}^{S}R$ genannt werden. Diese Benennung ist im allgemeinen besser als die hier gebrauchte,

stimmen mit den entsprechenden Differenzen der Banden λ 573, 640 und 454 überein, wodurch bewiesen wird, daß der Endzustand des Q- und S-Zweiges $2p_b$ ist. Es ist also

$$S(m) - Q(m+2) = 2p_b(m+2) - 2p_b(m);$$

ferner, wie Tabelle 5 zeigt,

$$S(m) - R(m+1) = 2p_a(m+1) - 2p_b(m),$$
$$R(m) - Q(m+1) = 2p_b(m+1) - 2p_a(m).$$

Daraus können wir schließen, daß die drei Zweige einen gemeinschaftlichen Anfangszustand, den wir $3y$ nennen, haben müssen, und daß $2p_a$ der Endzustand des R-Zweiges ist. Das Schema der Bande ist also

$$Q(m):\ 3y(m) \rightarrow 2p_b(m),$$
$$R(m):\ 3y(m+1) \rightarrow 2p_a(m),$$
$$S(m):\ 3y(m+2) \rightarrow 2p_b(m).$$

Die Rotationsterme des $3y$-Terms können für kleine m auch nicht mehr angenähert durch eine quadratische Funktion dargestellt werden, so daß das Deslandressche Gesetz für die Linien der Bande ungültig wird. Dieser Umstand macht es schwierig, zu entscheiden, welche Linien in der Nähe der Nullinie ausfallen. $S(4)$ ist die erste beobachtete Linie des S-Zweiges. $S(2)$ ist wahrscheinlich auch anwesend, wird aber durch die starke Linie $R(7)$ von λ 588 verdeckt. Die Linie $R(3)$ wird von der Heliumlinie D_3 verdeckt, während $R(1)$ und $Q(2)$ wegen der Unsicherheit der Extrapolation zweifelhaft sind. Der Umstand aber, daß sie die einzigen nicht eingeordneten starken Linien in dieser Gegend sind* und daß ihre Differenz 29,10 gut mit der entsprechenden Differenz in 573, 640 und 454 übereinstimmt, macht die Zuordnung ziemlich sicher. Es ist also sehr wahrscheinlich, daß $3y(2)$ der erste Rotationszustand des $3y$-Terms ist**.

---

die wir der Bequemlichkeit halber beim Heliumspektrum nur verwenden, um das Schreiben der Indizes zu vermeiden, und weil die theoretisch einwandfreiere und genauere Bezeichnungsweise nur angewandt werden kann, wenn die Interpretation der Banden vollständig feststeht.

* Während der Niederschrift dieser Arbeit fanden wir die Schwingungsbanden $1 \rightarrow 1$ zu den Banden λ 588, 589 und 595. Die schwächeren Linien in dieser Gegend gehören fast alle zu diesen drei Schwingungsbanden.

** Ein Zustand $3y(0)$ ist theoretisch nicht zu erwarten, aber selbst wenn er bestände, wäre seine Existenz nicht nachzuweisen, weil er mit keinem p-Zustand kombinieren kann.

Tabelle 1.

Bande λ 588 mμ. $2p - 3x$.

m	*P*-Zweig			*R*-Zweig			*Q*-Zweig *		
	λ	*I*	ν	λ	*I*	ν	λ	*I*	ν
1	—	—	—	—	—	**	—	—	—
2	—	—	—	—	—	—	5886,82	4	16 982,39
3	5902,14	7	16 938,34	5870,22	7	17 030,41	—	—	—
4	—	—	—	—	—	—	90,30	1	972,38
5	15,97	8	898,73	65,73	8	43,46	—	—	—
6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	31,71	8	853,69	63,06	8	51,23	—	—	—
8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	49,20	8	804,33	62,10	8	54,00	—	—	—
10	—	—	—	—	—	—	5911,27	2 diff.	912,16
11	68,23	7	750,75	62,64	7	52,45	—	—	—
12	—	—	—	—	—	—	21,17	4	883,87
13	88,60	6	693,78	64,61	7	46,73	—	—	—
14	—	—	—	—	—	—	32,33	4	852,13
15	6010,14	5	633,94	67,84	7	37,35	—	—	—
16	—	—	—	—	—	—	44,54	3	817,51
17	32,72	4	571,70	72,31	6	24,37	—	—	—
18	—	—	—	—	—	—	57,72	3	780,31
19	56,18	2	507,48	77,95	5	08,04	—	—	—
21	—	—	—	84,71	4	16 988,48	—	—	—

* Unsicher. — ** Von der He-Linie D_3 verdeckt.

Bande λ 589 mμ. $2p - 3y$.

m	*Q*-Zweig			*R*-Zweig			*S*-Zweig		
	λ	*I*	ν	λ	*I*	ν	λ	*I*	ν
1	—	—	—	5883,91	5	16 980,81*	—	—	—
2	5894,01	7	16 961,71*	—	—	—	5863,06	(8)	17 051,23**
3	—	—	—	Durch die D_3-Linie verdeckt			—	—	—
4	98,26	8	49,46	—	—	—	45,44	8	102,62
5	—	—	—	5870,73	4	17 028,95	—	—	—
6	5900,70	9	42,46	—	—	—	28,31	8	152,88
7	—	—	—	63,56	5	49,76	—	—	—
8	03,19	8	35,30	—	—	—	12,62	7	199,20
9	—	—	—	57,68	7	66,88	—	—	—
10	06,78	8	25,01	—	—	—	98,77	6	240,27
11	—	—	—	53,56	7	78,91	—	—	—
12	11,97	8	10,16	—	—	—	86,98	5	275,37
13	—	—	—	51,36	7	85,33	—	—	—
14	18,76	5	890,75	—	—	—	77,26	5	304,45
15	—	—	—	51,05	7	86,23	—	—	—
16	27,29	4	66,44	—	—	—	69,55	4	327,59
17	—	—	—	52,52	***	81,93	—	—	—
18	37,43	2	37,66	—	—	—	63,78	3	344,94
19	—	—	—	55,88	6	72,13	—	—	—
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—
21	—	—	— ****	60,83	4	57,71	—	—	—
22	62,07	2	768,06*	—	—	—	—	—	—
23	—	—	—	67,33	3	38,81	—	—	—

* Unsicher. — ** Fällt mit λ 588, *R* (7) zusammen. — *** Intensität nicht zu schätzen, da die Linie mit der Neonlinie λ 5852,488 zusammenfällt. — **** Fällt zu dicht an die starke Linie λ 588, *P* (7) heran.

Bande λ 595 mμ. $2p - 3z$.

m	P-Zweig			m	Q-Zweig		
	λ	I	ν		λ	I	ν
1	—	—	—	2	5954,15	8	16 790,37
3	5969,84	8	16 746,23	4	58,72	8	777,48
5	84,99	8	703,84	6	66,38	9	755,94
7	6003,34	8	652,78	8	76,19	9	728,45
9	23,82	7	596,19	10	87,58	9	696,61
11	45,98	6	535,36	12	6000,27	9	661,31
13	69,47	6	471,35	14	14,10	8	622,99
15	94,11	4	404,76	16	29,05	7	581,78
17	6119,92	3	336,09	18	44,96	6	538,13
19	46,50	1 diff.	264,94	20	61,83	6	492,12
				22	79,63	4	443,82

Bande λ 445 mμ *. $2p - 4z$.

m	P-Zweig			m	Q-Zweig		
	λ	I	ν		λ	I	ν
1	—	—	—	2	4458,432	6	22423,14
3	4467,200	3	22379,13	4	63,307	6	398,65
5	78,020	4	325,05	6	69,098	5	369,58
7	89,877	(6)	266,10***	8	75,550	5	337,38
9	4502,230	3	205,01	10	82,507	6	302,71
11	15,156	3	141,44	12	89,877	(6)	266,10****
13	28,497	2	076,21	14	97,544	6	228,14
15	42,137**	2	009,92	16	4504,538	5	193,63†
17	54,988**	2	21947,82†				

* In dritter Ordnung gemessen. — ** P (15) und P (17) in zweiter Ordnung gemessen. — *** Fällt mit Q (12) zusammen. — **** Fällt mit P (7) zusammen. — † Störung, Linien unsicher.

Tabelle 2.

Bande λ 659 mμ. $2P - 3S$.

m	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν	λ	I	ν
1	—	—	—	6594,24	(3)	15160,58*	—	—	—
2	6606,36	2	15 132,86	—	—	—	6574,88	1	15 205,21
3	—	—	—	93,85	3	61,46	—	—	—
4	19,18	3	103,45	—	—	—	Durch $H\alpha$ verdeckt		
5	—	—	—	94,24	(3)	60,58**	—	—	—
6	31,99	3	074,28	—	—	—	6550,54	2	15 261,70
7	—	—	—	94,71	4	59,48	—	—	—
8	44,79	3	045,24	—	—	—	38,78	1	289,16
9	—	—	—	95,34	4	58,04	—	—	—
10	57,66	3	016,14	—	—	—	27,33	1	315,98
11	—	—	—	96,17	3	56,14	—	—	—
12	70,46	3	14 987,34	—	—	—	16,41	1	341,64
13	—	—	—	97,21	3	53,74	—	—	—
14	83,20	2	958,77	—	—	—	—	—	—
15	—	—	—	98,51	1 diff.	46,86	—	—	—
16	96,00	2 diff.	930,17	—	—	—	—	—	—
17	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	6708,86	1 diff.	901,56	—	—	—	—	—	—

* Fällt mit Q (5) zusammen. — ** Fällt mit Q (1) zusammen.

Bande λ 624 mμ. $2P - 3X$.

m	P-Zweig			R-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν
1	—	—	—	6235,14	(5)	16 033,70 *
3	6263,70	4	15 960,59	28,27	7	051,38
5	79,53	6	920,37	23,60	7	063,42
7	97,52	6	874,88	20,98	7	070,21
9	6317,44	5	824,82	19,98	7	072,78
11	39,03	(8)	770,92**	20,53	6	071,36
13	61,77	3	714,55	22,42	6	066,48
15	85,65	2	655,80	25,53	6	058,46
17	—	—	—	29,75	4	047,59
19	—	—	—	35,14	(5)	033,70 *
21	—	—	—	41,31	2	017,86

* R(1) und R(19) fallen zusammen. — ** Fällt mit λ 640, R(12) zusammen.

Bande λ 625 mμ. $2P - 3Y$.

m	Q-Zweig			R-Zweig			S-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν	λ	I	ν
1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	6255,05	4	15 982,67 *	—	—	—	6218,15	3	16 077,51
3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	57,73	6	75,83	—	—	—	6197,79	4	130,33
5	—	—	—	—	—	— **	—	—	—
6	59,67	6	70,87	—	—	—	78,51	6	180,68
7	—	—	—	6217,80	3	16 078,16	—	—	—
8	62,28	6	64,22	—	—	—	61,32	5	225,80
9	—	—	—	11,50	4	094,73	—	—	—
10	66,56	(8 b)	53,31***	—	—	—	46,50	5	264,94
11	—	—	—	07,50	5	105,09	—	—	—
12	73,27	3	36,26	—	—	—	34,20	4	297,53
13	—	—	—	05,76	5	109,61	—	—	—
14	81,47	3 r	15,46****	—	—	—	24,15	4	324,29
15	—	—	—	06,04	5	108,88	—	—	—
16	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	—	—	—	08,17	3	103,27	—	—	—
18	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19	—	—	—	11,77	2	094,03	—	—	—
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—
21	—	—	—	16,88	1	080,80	—	—	—

* Unsicher. — ** Anwesend, aber nicht meßbar. — *** Fällt mit Ne λ 6266,5 zusammen. — **** Sehr breite, nach Rot zu abschattierte Linie.

Bande λ 631 mμ. $2P - 3Z$.

m	P-Zweig			m	Q-Zweig		
	λ	I	ν		λ	I	ν
1	—	—	—	2	6310,27	5	15 842,81
3	6327,74	5	15 799,07	4	16,34	7	827,57
5	45,63	6	754,53	6	25,39	8	804,94
7	66,59	6	702,67	8	36,42	8	777,43
9	89,50	5	646,36	10	48,85	(9)	746,53 *
11	6413,87	4	586,92	12	62,34	7	713,14
13	39,36	3	525,22	14	76,79	7	677,53
15	65,71	2	461,94	16	91,95	6	640,36
17	92,68	1	397,70	18	6407,53	5	602,32
				20	23,81	2	562,80

* Fällt mit λ 640, R (10) zusammen.

Tabelle 3.

Bande λ 432 mμ*. $2s\,(n=0)-3p\,(n=1)$.

m	*P*-Zweig			*Q*-Zweig			*R*-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν	λ	I	ν
1	—	—	—	4317,031	2	23 157,58	4311,863	(4)	23 185,33 **
3	4326,101	1	23 109,56	18,246	3	151,06	08,192	3	205,09
5	33,704	(3 *d*)	068,49 ***	20,390	4	139,57	05,529	4	219,44
7	42,175	4	023,48	23,493	4	122,96	03,909	4 ****	228,18
9	51,754	4	22 972,80	27,535	4	101,37	03,460	3	230,60
11	62,387	4 *d*	916,81	32,528	4	074,75	04,050	3 ****	227,41
13	—	—	—	38,433	4	043,34	05,814	4	217,90
15	—	—	—	45,262	3	007,12	08,583	2	202,99
17	—	—	—	53,014	2	966,16 †	12,537	2	181,71 †

* In der zweiten Ordnung gemessen. — ** Fällt zusammen mit 431, *Q* (3). — *** Fällt zusammen mit 431, *P* (7). Die Linie ist deutlich doppelt. — **** Intensität schwer zu schätzen, da die beiden Linien fast zusammenfallen. — † Unsicher.

Bande λ 505 mμ. $2s\,(n=1)-3p\,(n=0)$.

m	*P*-Zweig			*Q*-Zweig			*R*-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν	λ	I	ν
1	—	—	—	5055,54	3	19 774,78	—	—	— *
3	5067,11	3	19 729,63	55,99	4	773,04	5041,80	3	19 828,68
5	75,50	3	697,03	56,78	5	769,92	35,72	4	852,63
7	84,36	3	662,68	57,93	4	765,42	30,30	5	873,99
9	93,62	2	626,94	59,40	4	759,68	25,42	5	893,31
11	5103,29	2	589,75	61,20	4	752,51 **	21,11	4	910,39
13	13,23	1	551,66	63,29	4	744,53	17,39	2	928,15
15	—	—	—	65,64	3	735,36	—	—	— ***
17	—	—	—	68,21	3	725,34	11,44	2	948,79
19	—	—	—	71,01	1	714,46	—	—	—

* Von He λ 5047,7 verdeckt. — ** Fällt zusammen mit λ 5056, *Q* (11). — *** Von He λ 5015,7 verdeckt.

Bande λ 467 mμ*. $2s\,(n=1)-3p\,(n=1)$.

m	*P*-Zweig			*Q*-Zweig			*R*-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν	λ	I	ν
1	—	—	—	4666,004	2	21 425,63	4660,055	(7)	21 452,99 **
3	4676,045	2	21 379,64	66,824	(8)	421,87 ***	55,127	3	475,70
5	83,898	4	343,79	68,440	5	414,46	50,982	(8)	494,84 ****
7	92,509	4	304,62	70,686	5	404,17	47,873	4	509,22
9	01,878	5	262,16	73,621	(7)	390,72	45,538	3	520,01
11	12,002	(6)	216,51 †	77,208	6	374,16	44,079	3	526,79
13	22,762	4	168,15	81,491	(8)	354,71 ††	43,462	3	529,65
15	34,186	4	117,06	86,318	4	332,77	43,695	2	528,57
17	46,221	4	063,51	91,787	4	307,90	44,739	(3)	523,73 †††
19	58,809	3	007,80	97,845	3	280,42	46,847	2	514,02
21	—	—	—	4704,385	3	250,83	—	—	—

* In dritter Ordnung gemessen. — ** Von λ 465, *Q* (11) verdeckt. — *** Von λ 465, *P* (5) verdeckt. **** Von λ 465, *Q* (5) verdeckt. — † Fällt mit einer Linie einer noch nicht klassifizierten Bande zusammen. — †† Von λ 465, *Q* (19) verdeckt. — ††† Fällt anscheinend mit einer anderen Linie zusammen. Darauf deutet die größere Intensität hin und der Umstand, daß die Wellenlängen dieser Linie, die auf Platten mit verschiedener Belichtungszeit gemessen sind, beträchtlich voneinander abweichen.

Bande λ 5056 Å.-E. $2s\,(n=2)-3p\,(n=1)$.

m	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν	λ	I	ν
1	—	—	—	5056,31	1	197 71,78	—	—	— *
3	—	—	—	56,78	(6)	69,92 ***	5042,93	1	19 824,23
5	—	—	—	57,37	2	67,61	37,01	2	847,51
7	—	—	—	58,39	2	63,63	31,62	2	868,78
9	5092,79	1	19 630,14	59,65	2	58,70	26,76	2	887,98
11	—	—	—	61,20	(5)	52,51 ****	22,31	(6)	905,62 **
—	—	—	—	62,98	2	45,71	18,50	1	920,71
—	—	—	—	64,96	1	—	—	—	—

* Von He λ 5047,7 verdeckt. — ** Fällt mit Geist von He λ 5047,7 zusammen. — *** Von λ 505, Q (5) verdeckt. — **** Von λ 505, Q (11) verdeckt.

Bande λ 468 mμ *. $2s\,(n=2)-3p\,(n=2)$.

m	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν	λ	I	ν
1	—	—	—	4681,980	1	21 352,52	4676,196	1	21 378,94
3	—	—	—	82,807	2	348,76	71,369	3	401,03
5	4699,355	1	21 273,58	84,300	2	341,95	67,379	3	419,32
7	4707,689	1	235,93	86,452	2	332,15	64,254	1	433,67
9	16,745	2	195,15	89,230	2	319,52	61,936	1	444,33
11	26,502	1	151,40	92,654	2	303,96	60,488	3	451,00
13	36,905	1	104,94	96,687	2	285,67	—	—	—
15	47,872	1	056,20	4701,277	2	264,89	—	—	—
17	59,416	1	005,13	06,469	1	241,43	—	—	—

* In dritter Ordnung gemessen.

Bande λ 392 mμ *. $2s\,(n=1)-4p\,(n=0)$.

m	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν	λ	I	ν
1	—	—	—	3926,529	2**	25 460,60	3922,306	3	25 488,00
3	3933,658	3	25 414,55	26,881	3**	58,32	18,634	4	511,90
5	38,984	5	380,10	27,487	4	54,40	15,536	4	532,08
7	44,884	6	342,12	28,345	5	48,83	12,610	4	551,18
9	50,832	4	303,99	28,735	3	46,31	10,383	4	565,73
11	57,359	3	262,26	29,741	4	39,79	08,610	4	577,32
13	—	—	— ****	30,738	5	33,34 ***	07,271	3	586,09
15	—	—	—	32,348	3	22,93	06,380	3	592,20
17	—	—	—	34,170	3d	11,15 †	05,872	2	595,25
19	—	—	—	—	—	—	05,756	2 diff.	596,72

* In zweiter Ordnung gemessen. — ** Die ersten beiden Linien des Q-Zweiges sind einem dunklen Hintergrunde überlagert, der von der diffusen He-Linie λ 3926,5 herrührt. — *** Fällt mit λ 393, Q (7) zusammen. — **** Von der He-Linie λ 3964,7 verdeckt. — † Fällt mit λ 393, Q (13) zusammen.

Bande λ 369 mμ *. $2s\,(n=1)-4p\,(n=1)$.

m	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν	λ	I	ν
1	—	—	—	3689,257	3	27 098,04	3685,631	3	27 124,70
3	3695,619	2	27 051,40	89,865	4	093,58	82,796	4	145,58
5	3700,659	(7)	014,55**	90,957	(7)	085,56***	80,834	4	160,05
7	06,744	3	26 970,21	92,522	3	074,08	79,027	4	173,39
9	12,785	4	926,33	94,127	4	062,32	78,223	(8)	179,33****
11	19,712	4	876,19	96,976	5	041,46	77,989	3	181,06
13	27,157	4	822,50	99,928	5	019,89	78,401	3	178,02
15	35,114	4	765,36	3703,310	4	26 995,22	79,483	3	170,02
17	43,551	3	705,04	07,095	3	967,65	81,121	2	157,93
19	52,396	3	642,11	11,289	4	937,18	—	—	—
21	—	—	—	15,909	3	903,69	—	—	—
23	—	—	—	21,122	1	865,45	—	—	—

* In zweiter Ordnung gemessen. — ** Von λ 368, P (9) verdeckt. — *** Von λ 368, Q (15) verdeckt. — **** Von λ 368, Q (5) verdeckt.

Bande λ 393 mμ *. $2s\,(n=2)-4p\,(n=1)$

m	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν	λ	I	ν
1	—	—	—	3929,063	2	25 444,18	3924,935	1	25 470,95
3	—	—	—	29,367	3	442,21	21,354	2	494,20
5	3941,055	1 diff.	25 367,76	29,913	3	438,68	18,472	2	512,95
7	46,831	3	329,64	30,738	(5)	433,34**	15,418	2	532,85
9	52,345	3	294,30	31,200	3	430,35	13,161	3	547,58
11	58,558	5	254,60	32,808	3	419,95	11,338	3	559,48
13	—	—	—***	34,170	3 d	411,15****	09,915	3	568,79
15	—	—	—	35,778	2	400,78	08,876	2	575,48
17	—	—	—	37,520	1	389,54	08,231	2	579,81
19	—	—	—	—	—	—	07,915	1	581,87
21	—	—	—	—	—	—	07,941	1	581,71

* In zweiter Ordnung gemessen. — ** Fällt mit λ 392, Q (11) zusammen. — *** Von He λ 3964,7 verdeckt. — **** Nicht von λ 392, Q (15) getrennt.

Bande λ 642 mμ. $2p\,(n=1)-3s\,(n=1)$.

m	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν	λ	I	ν
1	—	—	—	6416,58	1 diff.	15 580,33	—	—	—
2	6428,12	(3 d)	15 552,36*	—	—	—	—	—	—**
3	—	—	—	17,10	3	579,06	—	—	—
4	40,35	4	522,83	—	—	—	88,67	2	648,39
5	—	—	—	17,94	5	577,01	—	—	—
6	52,69	5	493,13	—	—	—	78,28	2	673,88
7	—	—	—	19,16	5	574,06	—	—	—
8	65,21	4	463,13	—	—	—	68,31	3	698,40
9	—	—	—	20,80	5	570,09	—	—	—
10	77,99	4	432,64	—	—	—	59,19	(8)	120,94***

* P (2) und Q (15) sind nicht aufgelöst. — ** Von λ 640, Q (5) verdeckt. — *** Von λ 640, R (6) verdeckt.

Fortsetzung.

m	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν	λ	I	ν
11	—	—	—	6423,04	(9)	1564,65*	—	—	—
12	6490,92	4	15 401,89	—	—	—	50,10	2	743,40
13	—	—	—	25,19	4	59,46	—	—	—
14	6503,95	2	371,03	—	—	—	—	—	—
15	—	—	—	28,12	(3 d)	52,36**	—	—	—
16	17,13	2	339,95	—	—	—	—	—	—
17	—	—	—	31,17	2	44,99	—	—	—
18	30,28	1	309,05	—	—	—	—	—	—
19	—	—	—	34,75	1	36,31	—	—	—
20	43,53	1	278,06	—	—	—	—	—	—

* Von λ 640, $P(4)$ verdeckt. — ** $P(2)$ und $Q(15)$ sind nicht aufgelöst.

Bande λ 456 mμ*. $2p\,(n = 1) - 4s\,(n = 1)$.

m	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν	λ	I	ν
1	—	—	—	4558,329	(6)	21 931,74	—	—	—
2	4564,370	2	21 902,71	—	—	—	4550,007	1	21 971,85
3	—	—	—	58,899	4	928,99	—	—	—
4	70,609	2	872,81	—	—	—	44,809	2	996,98
5	—	—	—	59,598	3	925,64	—	—	—
6	77,110	3	841,75	—	—	—	39,953	2	22 020,51
7	—	—	—	60,643	4	920,61	—	—	—
8	83,842	3	809,67	—	—	—	35,470	2	042,28
9	—	—	—	62,015	3	914,02	—	—	—
10	90,814	3	776,55	—	—	—	31,407	2	062,04
11	—	—	—	63,717	3	905,84	—	—	—
12	98,023	3	742,42	—	—	—	27,714	1	080,03
13	—	—	—	65,815	3	895,88	—	—	—
14	05,434	1	707,42	—	—	—	—	—	—
15	—	—	—	68,311	1	883,81**	—	—	—

* In zweiter Ordnung gemessen. — ** Fällt mit λ 454, $P(4)$ zusammen.

Bande λ 575 mμ. $2p\,(n = 1) - 3d\,(n = 1)$.

m	P_a-Zweig			Q_a-Zweig			R_a-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν	λ	I	ν
1	—	—	—	—	—	—	5744,37	3	17 403,53
3	5767,91	1	17 332,50	5753,20	(2)	17 375,87*	34,50	4	433,49
5	76,81	2	305,82	52,77	3	378,13	24,58	2***	463,69
7	85,43	3	280,03	51,73	(5)	381,26**	14,64	3	494,06
9	93,90	3	254,75	50,33	3	385,49	04,94	3	523,81
11	5802,30	3	229,78	48,64	(5 d)	390,62****	95,67	(7)	552,44†
13	10,76	3	204,69	46,99	4	395,62	—	—	—
15	19,36	3	179,27††	45,17	3	401,11	—	—	—

* Q_a (3) und Q_b (2) können nicht getrennt werden. — **) Von λ 573, P_b (4) überlagert. — *** Intensität wegen zu großer Nachbarschaft einer starken Linie schlecht zu schätzen. — **** Q_a (11) und Q_b (14) sind nicht aufgelöst. — † Von λ 573, R_b (6) überlagert. — †† Unsicher.

Fortsetzung.

m	P_b-Zweig			Q_b-Zweig			R_b-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν	λ	I	ν
2	—	—	—	5753,20	(2)	17 375,87***	5739,37	4	17 418,69
4	5772,41	(5)	17 319,00*	53,11	3	377,17	29,30	(6)	449,33†
6	80,67	3	294,24	52,20	3	379,86	18,82	3	481,30
8	88,67	3	270,36	51,14	4	383,05	08,19	3	513,83
10	96,17	3	248,00	50,12	3	386,15	97,46	3	546,81
12	5803,24	3	226,99	49,21	3	388,90	86,90	2 diff.	579,42
14	10,00	3	206,96	48,64	(5 *d*)	390,62****	76,44	1	611,81
16	16,49	3	187,58						
18	23,01	3	168,50**						

* Von λ 573, P_a (9) überlagert. — ** Unsicher. — *** Q_a (3) und Q_b (2) können nicht getrennt werden. — **** Q_a (11) und Q_b (14) sind nicht aufgelöst. — † Von λ 573, Q_a (7) überlagert.

Bande λ 431 mμ*. $2S(n=1) - 4P(n=0)$.

m	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν	λ	I	ν
1				4311,259	2	23 188,58	4306,082	4	23 216,46
3	4319,949	1	23 141,94	11,863	(4)	185,33**	01,670	4	240,27
5	26,562	4	106,56	12,924	4	179,63	4297,914	5	260,58
7	33,704	3 *d*	068,49***	14,458	4	171,39	94,801	4	277,44
9	41,527	3	026,92	16,447	4	160,71	92,354	4 *d*	290,71
11	49,834	3	22 982,95	18,911	4	147,50	90,589	2	300,29
13	58,688	1	936,26	21,805	3	132,00	89,491	2	306,25
15	—	—	—	25,168	2	114,01	89,029	1	308,76

* Messung in zweiter Ordnung. — ** Fällt mit λ 432, P (5) zusammen. — *** Nicht von λ 432, R (1) getrennt.

Tabelle 4.

m	$2p_a(m+1) - 2p_a(m-1)$		m	$2p_b(m+1) - 2p_b(m-1)$			
	573 a	588		573 b	640	454	589
2	(73,34)	—	3	102,09	102,09	102,19	(101,77)
4	131,64	131,68	5	160,17	160,18	160,10	160,16
6	189,53	189,77	7	217,50	217,60	217,50	217,58
8	246,69	246,90	9	274,20	274,29	274,20	274,19
10	303,20	303,25	11	329,91	329,97	329,96	330,11
12	358,61	358,67	13	384,65	384,52	384,56	384,62
14	412,86	412,79	15	437,97	437,92	—	438,01
16	465,57	465,65	17	489,91	489,81	—	489,93
18	516,77	516,89	19	540,20	540,08	—	—

m	$2P_a(m+1) - 2P_a(m-1)$		m	$2P_b(m+1) - 2P_b(m-1)$	
	659	624		659	625
2	—	(73,11)	3	101,76	101,68
4	—	130,99	5	—	159,46
6	188,52	188,54	7	216,46	216,46
8	245,36	245,39	9	273,02	(272,49)
10	301,74	(301,88)	11	328,64	328,64
12	356,70	356,81	13	382,87	(382,07)
14	—	410,68			

Tabelle 5.

m	$2p_a(m+1)-2p_b(m)$							$2P_a(m+1)-2P_b(m)$		
	573*	573**	640	454	589	595	445	659	625	631
2	44,11	43,98	44,21	44,18	—	44,14	44,01	43,75	—	43,74
4	73,65	73,57	(73,35)	73,59	73,67	73,64	73,60	—	—	73,04
6	103,03	103,09	103,16	103,02	103,12	103,16	(103,48)	102,22	102,52	102,27
8	(132,32)	132,27	(132,58)	132,27	132,32	132,26	132,37	131,12	131,07	131,07
10	(160,98)	(161,35)	(161,39)	161,29	161,36	161,25	161,27	159,84	159,85	159,61
12	190,11	189,87	190,01	189,96	190,04	189,96	(189,89)	187,90	187,92	187,92
14	218,19	218,17	218,20	(218,46)	218,22	218,23	218,22	—	215,21	215,59
16	(245,93)	245,79	245,78	—	245,66	245,69	245,81	—	—	242,66
18	272,81	(273,01)	272,84	—	272,81	273,19	—	—	—	—

m	$2p_b(m+1)-2p_a(m)$					$2P_b(m+1)-2P_a(m)$	
	573***	573****	640	454	589	659	625
1	(29,36)	—	29,24	29,19	29,10	—	—
3	58,07	(57,98)	57,88	58,01	—	58,01	—
5	86,44	86,52	(86,83)	86,51	86,49	(86,30)	—
7	114,42	(114,47)	114,44	114,48	114,46	114,24	113,94
9	(141,85)	(141,88)	(141,71)	141,93	141,87	141,90	(141,42)
11	168,74	(168,93)	168,58	168,67	168,75	168,80	168,83
13	194,62	194,60	194,51	194,60	194,58	194,97	(194,15)
15	219,81	219,79	219,72	219,72	219,79	—	—
17	(243,83)	(243,98)	244,03	—	(244,27)	—	—
19	(267,51)	267,39	267,24	—	—	—	—
21	—	289,72	289,49	—	289,65	—	—

Anmerkungen zu den Tabellen 4 und 5. Eine eingeklammerte Zahl bedeutet, daß eine der beiden in Betracht kommenden Linien nicht so genau gemessen werden konnte, weil sie mit einer anderen Linie zusammenfällt oder ein enges Dublett formt oder sehr diffus ist usw. Die Kombinationsbeziehungen der Bande λ 573 sind diejenigen Werte, die Kratzer aus Curtis' Messungen berechnete. Nur für die letzten Werte von m ($m > 13$) rühren sie von eigenen Messungen her. Die Werte für die Banden λ 640 und λ 454 sind aus eigenen Messungen berechnet. Aus der Bande λ 659 können die $2P_a(m+1)-2P_a(m-1)$-Differenzen nicht direkt aus zwei Linien erhalten werden, sondern aus

$$2P_a(m+1)-2P_a(m-1) = R(m)-Q(m+1)+Q(m-1)-P(m).$$

Die Bande λ 595 ($2p-3z$). Diese Bande vertritt wieder einen verschiedenen und bisher noch nicht beobachteten Typus. Sie besteht nur aus zwei Zweigen, einem starken, Q-artigen Zweige, der bei λ 5954 anfängt, und einem etwas schwächeren P-Zweige.

Die Tabelle 5 zeigt, daß

$$Q(m)-P(m+1) = 2p_a(m+1)-2p_b(m),$$

* $R_b(m)-Q_a(m+1)$. — ** $Q_b(m)-P_a(m+1)$. — *** $R_a(m)-Q_b(m+1)$. — **** $Q_a(m)-P_b(m+1)$.

daß also das Schema der Bande geschrieben werden kann, wenn wir den Anfangsterm mit $3z$ bezeichnen:

$$Q(m): \; 3z(m) \quad \rightarrow 2p_b(m),$$
$$P(m): \; 3z(m-1) \rightarrow 2p_a(m).$$

Die Anwesenheit von nur zwei Zweigen, von denen einer ein Q-Zweig ist, ist ungewöhnlich. Ein R-Zweig kann berechnet werden, aber er ist nicht vorhanden, und es gibt keine starken uneingeordneten Linien in dieser Gegend. Auch der $3z$-Term zeigt starke Abweichungen von der quadratischen Formel. Der erste Rotationszustand scheint $3z(2)$ zu sein. Die Linien $Q(2)$ und $P(3)$, die ihn als Anfangszustand haben, sind trotz der unsicheren Extrapolation gut gesichert, weil ihre Differenz gut mit der erwarteten übereinstimmt, weil sie die einzigen nicht eingeordneten Linien in dieser Gegend sind, und weil die entsprechenden Linien auch in der Bande λ 445 vorkommen.

Die Bande λ 445 $(2p - 4z)$. Die Banden, die Übergängen von einem $4d$-, $4x$-, $4y$- usw. zu dem $2p$-Term entsprechen, fallen in die schwierigste und unübersichtlichste Gegend des ganzen Spektrums. Wir glauben, diese Banden aufgefunden zu haben, sind aber noch nicht ganz sicher über die Zuordnung aller Linien und geben sie deshalb erst in der folgenden Mitteilung. Die Bande $2p - 4z$ dagegen liegt zum größten Teile außerhalb der linienreichsten Gegend und ist deshalb verhältnismäßig leicht und mit großer Sicherheit zu bestimmen. Sie zeigt ganz denselben Verlauf wie die Bande $2p - 3z$. Die effektiven Quantenzahlen der beiden Banden sind angenähert 2,937 und 3,934, wodurch die Zugehörigkeit zu derselben Rydbergserie noch wahrscheinlicher gemacht wird. Der $4z$-Term zeigt am Ende eine starke Störung. Die Linie $Q(14)$ ist noch normal und hat noch eine sehr große Intensität, während an der Stelle, wo man die Linie $Q(16)$ erwartet, überhaupt keine Linie zu finden ist. Die nächste Linie mit ungefähr der erwarteten Intensität ist λ 4404,54, die ungefähr 4,3 Frequenz-Einheiten nach Rot verschoben ist. Die entsprechende Linie $P(17)$ ist λ 4555,01. Der Q-Zweig geht wahrscheinlich noch weiter, aber da es dort mehrere nicht eingeordnete Linien gibt, und man nicht voraussagen kann, wie die Störung weiter verlaufen wird, wird eine einigermaßen sichere Zuordnung erst möglich sein, wenn alle anderen Linien in dieser Gegend in Banden eingeordnet sind. Kombinationsbeziehungen können nicht mehr zu Hilfe genommen werden, weil der P-Zweig zu schwach wird.

Die neuen Banden gehören zu den intensivsten Banden des ganzen Spektrums. Die Intensität der Banden λ 573, 588, 589 und 595 ist ungefähr gleich. Vielleicht ist λ 589 etwas schwächer als die übrigen drei.

B. Die Parabanden λ 659, 624, 625, 631 mμ.

Fowler fand außer der Hauptserie eine zweite, parallel laufende Serie, und nach der Analyse von Curtis und Long haben die Banden dieser Serie eine den Banden der Hauptserie vollkommen analoge Struktur. Die Terme ähneln in ihrer Lage den Paratermen des Heliumatoms, und deshalb werden diese Banden die Parabanden genannt. Bis jetzt waren nur die Banden der Par-Hauptserie aufgefunden. Sie sind schwächer als die entsprechenden Orthobanden und nach Rot verschoben.

Im roten Teile des Spektrums befindet sich eine Gruppe von Banden, die ihrer Struktur nach den etwas mehr nach Violett zu gelegenen Orthobanden $2p - 3\alpha$ ($\alpha = x, y, z, s$) ähneln. Trotzdem sie von bedeutend geringerer Intensität sind als die Orthobanden, kann ihre Struktur mit genügender Sicherheit festgelegt werden, so daß über die Zuordnung kaum ein Zweifel bestehen kann. Die Banden sind in der Tabelle 2 aufgeführt. Wir beginnen mit der

Bande λ 659 ($2P - 3S$). Diese Bande hat genau dieselbe Struktur wie die Orthobanden λ 640 und 454 und ist also als $2P - 3S$ anzusehen. Berechnet man die Konstanten in ähnlicher Weise wie Curtis und Long (vgl. die Bemerkungen bei den Schwingungsbanden), so findet man

$$\nu_0 = 15160{,}56.$$

	$3s$	$2P_a$	$2P_b$
B	7,274	7,316	7,426
$\beta \cdot 10^4$	5,59	5,53	7,89
ε	0,0185	0,0400	0,0924

Der R-Zweig ist, wie bei den entsprechenden Orthobanden, etwas schwächer als der P- und Q-Zweig. Der Q-Zweig ist sehr eng, so daß die ersten beiden Linien nicht mehr aufgelöst werden konnten.

Bande λ 624 ($2P - 3X$). Diese Bande entspricht in ihrem Aussehen vollkommen der Bande λ 588. Auch hier können wir einen Q-Zweig berechnen. Bis $Q(8)$ sind die Linien abwesend [mit Ausnahme von

$Q(2)$, berechnet 16004,33, beobachtet 16004,28, Intensität 1]. Die folgenden Linien sind:

	$Q(10)$	$Q(12)$	$Q(14)$	$Q(16)$
Berechnet	16930,88	16902,53	16871,51	—
Beobachtet	16930,91	16902,52	16871,76	16839,15
Intensität	1	2	2	1

Wir haben hier also ein ähnliches Verhalten wie bei λ 588, was die Vermutung bestärkt, daß die Übereinstimmung nicht auf Zufall beruhen kann. Die Linie $R(1)$ kann hier beobachtet werden. Jedoch fällt sie mit $R(19)$ zusammen, hat aber eine viel zu starke Intensität für $R(19)$ allein.

Die Bande λ 625 ($2P - 3Y$) entspricht der Bande λ 589. Auch hier finden wir den weiten S-Zweig. Die ersten beiden Linien des R-Zweiges konnten nicht beobachtet werden. Die Linie $R(5)$ ist auf den Platten direkt neben der Linie λ 624, $R(15)$ zu erkennen, kann aber nicht gemessen werden. Der R-Zweig nimmt weiter an Intensität zu, bleibt aber schwächer als der R-Zweig von λ 624. Dasselbe Verhalten haben wir in λ 589. Auch dort erreicht der R-Zweig seine volle Stärke erst bei $R(9)$ oder $R(11)$. Die Linie $S(2)$, die bei λ 589 verdeckt ist, kann hier beobachtet werden. $Q(2)$ ist auch hier unsicher, aus demselben Grunde wie bei λ 589.

Die Bande λ 631 zeigt dieselben Eigentümlichkeiten wie λ 595 und ist also als $2P - 3Z$ anzusehen. Aus den Tabellen 4 und 5 ist zu erkennen, daß alle vier Banden denselben Endzustand ($2P$) haben müssen.

Man könnte zuerst versucht sein, zu glauben, daß die Banden λ 624, 625 und 631 die Schwingungsbanden $0 \rightarrow 1$ der Banden 588, 589 und 595 sind. Man überzeugt sich aber leicht, daß das nicht so sein kann. Die längerwelligen Banden haben nämlich nicht alle denselben Abstand von den entsprechenden kürzerwelligen, wie das der Fall sein müßte, wenn sie die entsprechenden $0 \rightarrow 1$-Banden wären. Auch sprechen die Kombinationsbeziehungen dagegen, so daß wir in unserer Annahme, daß die Banden die entsprechenden Parabanden sind, bestärkt sein können.

Die Bande $2P - 3D$ muß in der dichten Liniengruppe zwischen λ 6000 und 6100 enthalten sein. Diese Gruppe hat eine sehr unübersichtliche Struktur, und es ist uns bis jetzt nicht gelungen, sie zufriedenstellend zu analysieren. Weitere starke Banden scheinen im Gebiet zwischen 5000 und 7000 Å.-E. nicht vorhanden zu sein.

C. Die Schwingungsbanden.

Im Heliumbandenspektrum treten die Übergänge zwischen den Zuständen mit der Kernschwingungszahl Null besonders stark hervor, und sie waren lange Zeit die einzig bekannten. Weizel und Füchtbauer fanden Banden, woran Terme mit der Schwingungsquantenzahl Eins beteiligt waren. Wir fanden eine Reihe anderer Schwingungsbanden, die in der Tabelle 3 enthalten sind. Diese Tabelle enthält auch einige Banden, die schon ganz oder teilweise von Weizel und Füchtbauer gefunden wurden. Wir führen sie hier mit auf, weil durch die größere Genauigkeit unserer Messungen eine bessere Prüfung der Kombinationsbeziehungen und eine genauere Konstantenberechnung möglich ist. In den meisten Fällen war es uns auch möglich, diese Banden zu erweitern und zu vervollständigen. Es folgen jetzt zunächst einige Anmerkungen über die einzelnen Banden. Die Tabellen 6 und 7 enthalten die Termdifferenzen und geben den Beweis für die Richtigkeit der Zuordnung der einzelnen Banden.

a) Die Banden $2s - 3p$. Die $0 \to 0$-Bande (λ 465) dieses Systems ist vielleicht die intensivste Bande des Spektrums, und deshalb können wir hier die Schwingungsbanden mit der größten Vollständigkeit zu erhalten hoffen.

Bande λ 432 ($1 \to 0$). Diese Bande fällt teilweise mit der von Weizel und Füchtbauer entdeckten Bande λ 431 [$2S(n = 1) - 4P(n = 0)$] zusammen, und sie ist ein wenig schwächer als diese. Der Q-Zweig tritt klar hervor. Der R-Zweig hat eine Kante bei λ 4303,5. Der P-Zweig verliert sich in dem linienreichen Gebiet bei λ 440. Die Übereinstimmung der Differenzen $R(m) - P(m + 2)$ mit denen der $0 \to 0$-Banden der Hauptserie (Tabelle 6) zeigt, daß der Endzustand $2s(n = 0)$ sein muß, und die Übereinstimmung der Differenzen $R(m) - P(m)$, $R(m) - Q(m)$ und $Q(m) - P(m)$ mit den entsprechenden der Banden λ 467 und λ 5056 beweist, daß $3p(n = 1)$ der Anfangszustand ist. Die Linien $R(7)$ und $R(11)$ sowie $R(5)$ und $R(13)$ bilden enge Dubletts und können deshalb nicht sehr genau gemessen werden.

Bande λ 505 ($0 \to 1$). Diese Bande wurde von Weizel und Füchtbauer entdeckt, konnte aber wegen der kleinen Dispersion ihres Spektrographen in dieser Gegend nicht sehr genau gemessen werden. Unsere Messungen zeigen, daß die Kombinationsbeziehungen gut erfüllt sind. Wir können außerdem die drei Zweige um einige Linien erweitern.

Tabelle 6.

m	$2s(m+1)-2s(m-1)$ $(n=0)$		$2s(m+1)-2s(m-1)$ $(n=1)$			$2s(m+1)-2s(m-1)$ $(n=2)$		
	115*	432	505	467	392	369	5056	393
2	75,80	(75,77)	—	(73,35)	73,45	73,30	—	—
4	136,18	(136,60)	131,65	131,91	131,80	(131,03)	(127,29)**	(126,44)
6	196,08	195,96	189,95	(190,22)	189,96	189,84	(183,36)**	183,31
8	255,30	255,38	247,05	247,06	247,19	247,06	238,64	238,55
10	313,60	313,79	303,56	303,48	303,47	(303,14)	—	292,98
12	370,77	—	358,73	358,64	—	358,56	—	—
14	426,66	—	—	412,59	(412,17)	412,66	—	—
16	480,99	—	—	465,08	—	464,98	—	—

m	$2p_b(m+1)-2p_b(m-1)$ $(n=1)$			$3p_b(m+1)-3p_b(m-1)$ $(n=0)$		$(n=1)$			$4p_b(m+1)-4p_b(m-1)$ $(n=0)$		$(n=1)$		$4P_b(m+1)-4P_b(m-1)$	
	642	456	575	465*	505	432	467	5056	368*	392	369	393	400*	431
3	(98,13)	99,04	(99,69)	99,25	99,05	95,53	96,06	—	97,35	97,35	94,18	—	98,19	98,33
5	155,26	155,23	(155,09)	155,58	155,60	(150,95)	(151,05)	—	151,89	151,98	(145,50)	(145,19)	153,95	154,02
7	210,75	210,84	210,94	211,35	211,31	204,70	204,60	—	208,84	209,06	203,18	203,21	208,95	208,95
9	265,76	265,73	265,83	266,44	266,37	257,80	257,83	257,84	261,65	261,74	(253,00)	253,18	263,72	263,79
11	(319,05)	319,62	(319,82)	320,55	320,64	310,60	310,28	—	315,00	315,06	304,87	304,88	—	317,34
13	372,37	—	372,46	373,63	373,49	—	361,50	—	367,39	—	355,52	—	—	369,99

Anmerkung zu Tabelle 6 und 7. Für allgemeine Bemerkungen siehe die Anmerkung zu Tabelle 4 und 5.

* Aus Curtis' und Longs Werten berechnet. — ** Die entsprechenden Linien des P_2-Zweiges sind berechnet, nicht beobachtet.

Tabelle 7.

m	$2p_b(m+1)-2p_a(m)$ $(n=1)$				$3p_b(m+1)-3p_a(m)$ $(n=0)$		$3p_b(m+1)-3p_a(m)$ $(n=1)$			$4p_b(m+1)-4p_a(m)$ $(n=0)$		$4p_b(m+1)-4p_a(m)$ $(n=1)$		$4P_b(m+1)-4P_a(m)$ $(n=0)$	
	575**	575***	642	456	465*	505	432	467	505	368*	392	369	393	400*	431
1	(27,66)	—	(27,97)	(—)	28,28	—	(27,57)	(27,32)	—	27,55	27,40	26,66	26,77	27,87	27,88
3	56,32	(56,87)	56,23	56,18	55,82	55,64	54,03	(53,85)	(54,31)	53,72	53,58	52,00	51,99	54,95	54,94
5	83,83	83,89	83,88	83,89	82,65	82,71	79,87	(80,31)	79,90	77,68	77,68	(74,49)	74,27	80,97	80,95
7	111,01	(110,90)	110,93	110,94	108,61	108,57	105,22	105,01	105,15	102,42	102,35	99,31	(99,51)	106,05	106,05
9	137,66	137,49	137,45	137,47	133,74	133,63	129,23	129,22	129,28	125,96	125,94	(117,01)	117,23	129,87	130,00
11	(163,54)	(163,64)	(162,76)	163,42	157,74	157,88	152,66	152,51	(153,11)	144,10	(143,98)	139,60	139,53	—	153,79
13	—	188,06	188,43	188,46	180,74	180,62	174,56	174,83	175,00	163,16	163,16	158,13	(157,64)	—	174,25
15	—	213,53	(212,41)	—	202,70	—	195,87	195,72	—	180,71	(181,05)	174,80	174,70	—	194,75
17	—	—	235,94	—	223,30	223,45	215,55	215,84	—	—	—	190,28	190,27	—	—

m	$2p_a(m+1)-2p_b(m)$ $(n=1)$				$3p_a(m+1)-3p_b(m)$ $(n=0)$		$3p_a(m+1)-3p_b(m)$ $(n=1)$			$4p_a(m+1)-4p_b(m)$ $(n=0)$		$4p_a(m+1)-4p_b(m)$ $(n=1)$		$4P_a(m+1)-4P_b(m)$ $(n=0)$	
	575****	575†	642	456	465*	505	432	467	505	368*	392	369	393	400*	431
2	(42,82)	(43,37)	(41,90)	42,86	43,43	43,41	41,50	(42,23)	—	43,63	43,77	42,18	—	43,24	43,39
4	(71,20)	71,35	71,38	71,34	72,93	72,89	(71,08)	70,67	—	74,21	74,30	(71,01)	(70,92)	72,98	73,07
6	(100,04)	99,83	99,82	99,90	102,74	102,74	99,48	99,55	—	06,42	06,71	103,87	103,60	102,90	102,90
8	128,34	128,30	128,31	128,26	132,70	132,74	128,57	128,56	128,50	35,69	35,80	135,99	136,05	133,85	133,79
10	(156,19)	156,37	156,29	156,20	162,81	162,76	(157,94)	157,65	—	70,90	(71,08)	165,27	165,35	164,58	164,55
12	(185,80)	184,21	183,94	184,15	192,89	192,87	—	(186,56)	—	04,23	—	197,39	—	195,62	195,74
14	210,70	(211,35)	—	—	222,71	—	—	215,71	—	37,84	—	229,86	—	226,74	—

* Aus Curtis' und Longs Messungen berechnet. — ** $R_a(m) - Q_b(m+1)$. — *** $Q_a(m) - P_b(m+1)$. — **** $R_b(m) - Q_a(m+1)$. — † $Q_b(m) - P_a(m+1)$.

Bande λ 467 ($1 \to 1$). Der P-Zweig dieser Bande wurde von Leo* entdeckt und von Weizel und Füchtbauer richtig gedeutet. Weizel und Füchtbauer geben auch einige Linien des Q-Zweiges an. Die Gegend, in welcher der R-Zweig liegt, ist sehr linienreich, und deshalb kann er nur mit Hilfe der aus den Banden 432, 369 usw. erhaltenen Kombinationsbeziehungen gefunden werden. In der dritten Ordnung ist diese Gegend gut aufgelöst, aber trotzdem sind einige Linien überlagert, und wir müssen damit rechnen, daß vielleicht noch andere Linien mit schwächeren Linien noch nicht eingeordneter Banden zusammenfallen, wodurch die Messungen weniger genau sein können. Wir hoffen, darüber nach der Klassifikation dieser Banden genauere Auskunft geben zu können.

Bande λ 5056 Å.-E. ($1 \to 2$). In die Bande λ 505 ist eine schwächere Bande eingeschoben. Der R-Zweig tritt deutlich hervor, und auch der Q-Zweig ist zwischen den Q-Linien der Bande λ 505 gut erkennbar. Die Differenzen $R(m) - Q(m)$ zeigen, daß $3p(n = 1)$ der Anfangszustand sein muß. Der P-Zweig kann entweder aus dem R-Zweig oder dem Q-Zweig mit Hilfe der Differenzen $R(m) - P(m)$ bzw. $Q(m) - P(m)$ von λ 467 berechnet werden. Die so berechneten Werte stimmen gut miteinander überein, was erneut beweist, daß $3p(n = 1)$ der Anfangsterm sein muß. Wir konnten jedoch nur eine Linie des P-Zweiges auffinden. Die übrigen Linien sind entweder zu schwach oder fallen dicht an eine Linie der Bande λ 505 heran. Da die Banden der Hauptserie im allgemeinen alle den P-Zweig schwächer als den R- und Q-Zweig haben, so ist die Abwesenheit der übrigen Linien des P-Zweiges auf unseren Platten ganz erklärlich. Als Endzustand kommt nur $2s(n = 2)$ in Frage, wenn man nicht sehr unwahrscheinliche Annahmen machen will. Die Konstanten, die man aus dieser Bande für den Endzustand berechnet, haben in der Tat die für den $2s(n = 2)$-Zustand erwartete Größe (siehe weiter unten). Die Anwesenheit und Struktur der Bande λ 393, die als $2s(n = 2) - 4p(n = 1)$ gedeutet werden muß, bildet eine weitere Stütze für die Deutung der Bande λ 5056.

Die Bande λ 468 ($2 \to 2$). Man sollte erwarten, auch andere Banden mit $2s(n = 2)$ als Endzustand auffinden zu können. Wir fanden in der Tat eine Bande bei λ 468 $m\mu$, die anscheinend als ein $2 \to 2$-Übergang gedeutet werden muß. Sie ist bedeutend schwächer als die $1 \to 1$-Bande, aber doch noch in der dritten Ordnung meßbar. Die P- und Q-Zweige

* W. Leo, Ann. d. Phys. **81**, 757, 1926.

verlaufen regelmäßig in den Intensitäten und den zweiten Differenzen, und an ihrer Echtheit kann kaum gezweifelt werden. Der R-Zweig läßt sich mit Hilfe der aus λ 5056 und λ 393 erhaltenen $2s\,(n=2)$-Differenzen berechnen, und man findet bis $R(11)$ wirklich eine Linie an der berechneten Stelle. Der Intensitätsverlauf ist aber sehr unregelmäßig, wodurch dem R-Zweig keine Beweiskraft zugesprochen werden kann. Wahrscheinlich rühren die unregelmäßigen Intensitäten wieder von Überlagerungen her. Die Linie $R(13)$ würde die Kante bilden. Sie und $R(15)$ werden von der stärkeren Linie λ 467, $R(1)$ verdeckt. Für weitere Linien wird die Extrapolation zu unsicher. Trotz der Mängel des R-Zweiges halten wir die Bande für echt, weil die daraus berechneten Konstanten für den $3p\,(n=2)$-Term wieder ungefähr die erwartete Größe haben.

Mit Hilfe der obigen Banden ist es möglich, die Schwingungsbanden $0 \to 2$, $2 \to 0$ und $2 \to 1$ zu berechnen. Alle müssen schwächer erwartet werden als die schon gefundenen Banden. Die Bande $0 \to 2$ fällt in die Gegend λ 5517, wo die photographische Platte verhältnismäßig unempfindlich ist, und sie ist sicher auf unseren Platten nicht vorhanden. Von den beiden Banden $2 \to 0$ (λ 4041) und $2 \to 1$ (λ 4345) läßt sich nicht mit Sicherheit sagen, ob sie anwesend sind, da sie in eine linienreiche Gegend fallen. Die Banden, die einen Zustand mit der Schwingungsquantenzahl 3 enthalten, müssen noch schwächer sein. Man kann durch Extrapolation ihre ungefähre Lage finden, aber wenn sie vorhanden sind, sind sie zwischen stärkeren Banden verborgen.

b) Die Banden $2s - 4p$. Die Bande λ 368 ($2s - 4p$) ist schwächer als die $2s - 3p$-Bande, und deshalb können wir nicht hoffen, die Oszillationsbanden mit derselben Vollständigkeit zu finden. Auch fallen einige der erwarteten Banden in Gebiete, die wir bis jetzt noch nicht eingehend untersucht haben.

Die Bande λ 392 ($0 \to 1$) wurde von Weizel und Füchtbauer aufgefunden, und wir können ihren Angaben nichts Wesentliches hinzufügen. Die genaueren Wellenlängen lassen auch die Störungen der Linien $R(5)$ und $P(7)$ deutlich erkennen. Die Linie $Q(9)$ ist wie in λ 368 doppelt, und der Abstand der zwei Komponenten ist in beiden Banden derselbe, so daß die Aufspaltung der Linie in zwei Komponenten sicher zu sein scheint. Wenn dem so ist, muß man annehmen, daß alle Linien dieser Banden unaufgelöste Dubletts sind. Für die Interpretation der Struktur des Heliumbandenspektrums ist dieser Umstand von großer Wichtigkeit.

Auch die Bande λ 369 ($1 \rightarrow 1$) wurde von Weizel und Fücht-bauer aufgefunden. Wir können alle Zweige beträchtlich erweitern und die Kombinationsbeziehungen prüfen. Auch hier ist die Linie $Q(9)$ gestört. Die Intensität ist kleiner als zu erwarten ist, jedoch läßt sich weder hier noch in der Bande λ 393 wegen der Nachbarschaft vieler anderer Linien eine Aufspaltung in zwei Komponenten nachweisen. Auch die Linien $R(5)$ und $P(7)$ sind gestört.

Bande λ 393 ($1 \rightarrow 2$). Diese Bande entspricht der Bande λ 5056. Sie ist bedeutend schwächer als die Bande λ 392. Der R-Zweig ist auf den ersten Blick zu erkennen, und auch der Q-Zweig tritt deutlich hervor. Der P-Zweig dagegen fällt in ein Gebiet, wo zahlreiche, oft nur teilweise aufgelöste schwache Linien liegen. Man muß deshalb hier mit zahlreichen Überlagerungen rechnen, und überhaupt können die Linien nur mit Hilfe der Kombinationsbeziehungen gefunden werden. Die Kombinationsbeziehungen legen $4p(n = 1)$ als Anfangszustand fest. Da der P-Zweig sowohl in λ 5056 als in λ 393 lückenhaft oder unsicher ist, ist eine direkte Prüfung der Differenzen $R(m) - P(m + 2)$ nicht möglich. Wir können aber auch auf andere Weise zeigen, daß beide Banden denselben Endzustand haben. Es ist nämlich $R_{467} - R_{5056} = R_{369} - R_{393}$, und dieselbe Beziehung gilt für entsprechende Linien des Q-Zweiges. Daraus folgt, daß λ 5056 und λ 393 denselben Endzustand haben, der nichts anderes als $2s(n = 2)$ sein kann.

c) Die Banden λ 642, 456 und 575. Weizel und Fücht-bauer deuten die von Curtis gefundenen P-Zweige der Banden 640 und 454, die aber in Wirklichkeit nicht zu diesen Banden gehören, als P-Zweige der zugehörigen $1 \rightarrow 1$-Banden und fanden bei λ 450 auch einen Q-Zweig auf*. Es war uns möglich, beide Banden vollständig aufzufinden.

Die Bande λ 642 [$2p(n = 1) - 3s(n = 1)$]. Der P-Zweig wurde, wie schon erwähnt, von Curtis angegeben, jedoch gehört die Linie P_2 in der Curtisschen Bezeichnung nicht dazu. Der Q-Zweig beginnt bei λ 6416 Å.-E. Der R-Zweig ist bedeutend schwächer als der P- und Q-Zweig. Der Vergleich der entsprechenden Termdifferenzen

* Anm. bei der Korrektur. In einer Abhandlung, die uns erst während der Drucklegung dieser Arbeit erreichte (Proc. Roy. Soc. (A) **118**, 157, 1928), behandelt W. E. Curtis die Banden λ 642, 456 und 588. Wir hatten leider übersehen, daß die Deutung der Banden λ 642 und 456 als $1 \rightarrow 1$ Banden schon früher von Curtis ausgesprochen war. (Vgl. R. T. Birge, Report on Molecular Spectra in Gases, S. 207.)

mit denen der beiden nächsten Banden zeigt, daß $2p\,(n = 1)$ in der Tat der Endzustand sein muß. (Tabelle 6 und 7.)

Die Bande λ 456 $[2p\,(n = 1) - 4s\,(n = 1)]$. Der P-Zweig ist derselbe wie bei Weizel und Füchtbauer. Der Q-Zweig ist bis auf die ersten zwei Linien mit dem von Weizel und Füchtbauer identisch, wenn man dort die Ordnungszahlen der Linien um zwei erniedrigt. Der R-Zweig ist wie bei λ 642 etwas schwächer als der P- und Q-Zweig.

Die Bande λ 575 $[2p\,(n = 1) - 3d\,(n = 1)]$. Die Bande λ 573 zeichnet sich vor allen anderen dadurch aus, daß sie sechs Zweige hat. Ein getreues schwächeres Abbild dieser Bande finden wir etwas nach Rot zu verschoben. Alle sechs Zweige sind gut entwickelt. Die Linien der Q-Zweige sind dichter zusammen als bei der Bande λ 575. Dieselben Kombinationsbeziehungen herrschen hier, die Kratzer für die Hauptbande auffand, und die Tabellen 6 und 7 zeigen auch, daß λ 575 denselben Endzustand haben muß wie λ 642 und λ 456. Curtis gibt in der Tabelle der 573-Bande eine Reihe von nicht eingeordneten Linien. Alle diese Linien gehören entweder zur $1 \rightarrow 1$-Bande oder zum S-Zweige der im ersten Teile beschriebenen Bande λ 589. Unsere Platten zeigen zwar in dieser Gegend noch eine Reihe von schwachen Linien, aber ihre Zahl ist zu gering, um sie in eine andere Bande einordnen zu können.

d) Die Bande λ 431 $[2S\,(n = 1) - 4P\,(n = 0)]$ wurde von Füchtbauer und Weizel gefunden. Unsere Messungen zeigen mit größerer Genauigkeit, daß die Klassifikation dieser Bande als $2S\,(n = 1) - 4P\,(n = 0)$ richtig war.

D. Die Konstanten der Schwingungsbanden.

Curtis und Long berechneten die Konstanten der beiden Hauptserien, indem sie annahmen, daß die Rotationsterme die folgende Form haben:

$$F(m) = B\,(m - \varepsilon)^2 - \beta\,(m - \varepsilon)^4.$$

Diese ursprünglich von Kratzer gefundene Formel gibt in den Heliumbanden die Beobachtungen gut wieder. Nach den Untersuchungen von Mulliken muß sie noch durch ein konstantes Zusatzglied erweitert werden, das jedoch nur die Lage der Nullinie verschiebt und die übrigen Konstanten unverändert läßt. Gegenwärtig steht die genaue Form der Rotationsenergie theoretisch nicht einwandfrei fest. Deshalb, und um den Vergleich mit den von Curtis berechneten Konstanten zu erleichtern,

gebrauchen wir die obige Formel, die, da ε bei den in Betracht kommenden Banden klein ist, noch vereinfacht werden kann zu

$$F(m) = B(m-\varepsilon)^2 - \beta m^4.$$

Curtis gebrauchte Viertel-Quantenzahlen. Unter der Annahme, daß die Linien abwechselnd ausfallen, erhalten die Konstanten andere Werte, die aber leicht aus den Curtisschen berechnet werden können, und Mulliken hat diese Umrechnung ausgeführt. Weizel und Füchtbauer berechneten die Konstanten der von ihnen gefundenen Schwingungsbanden, begnügten sich aber wegen der geringeren Genauigkeit ihrer Messungen mit einer ersten Annäherung.

Die im folgenden (Tabelle 8) gegebenen Konstanten sind nur als vorläufige Werte zu betrachten. Wir beabsichtigen, das gesamte Konstantenmaterial auf Grund neuer Messungen neu zu berechnen. Diese Arbeit läßt sich aber befriedigend nur nach der vollständigen Analyse des Spektrums ausführen. Die zum Vergleich mit angeführten Konstanten der Curtisschen Banden sind der Zusammenstellung von Mulliken* entnommen. Dabei ist zu bemerken, daß die von Kratzer aus den Banden $\lambda\lambda$ 573, 640 und 456 berechneten Werte nicht direkt mit den übrigen zu vergleichen sind, weil sie unter anderen Annahmen berechnet wurden.

Da die Termformel nur als eine Annäherung angesehen werden muß, erhält man etwas verschiedene Werte für die Konstanten, wenn man sie aus den ersten oder den letzten Linien der Bande berechnet. Um vergleichbare Werte zu bekommen, ist es daher wünschenswert, in allen Banden dieselben Linien zur Berechnung zu gebrauchen. Da aber Überlagerungen unbedingt auszuschließen sind, ist dies nicht immer möglich. Die Unsicherheit in den Konstanten ist daher größer als die durch die Messungsfehler bedingte Ungenauigkeit. (Das gilt auch für die von Curtis berechneten Werte.) Der Wert von β wird aus acht Linien berechnet, deren Messungsfehler voll in den Wert von β eingehen, und man kann deshalb dafür keine sehr große Genauigkeit erwarten. (Durch eine strenge Ausgleichrechnung könnte man die Genauigkeit etwas vergrößern. Doch sind dafür meist nicht genug einwandfreie Linien vorhanden, und außerdem würde sich die Mehrarbeit wegen der nur angenäherten Gültigkeit der Termformel auch kaum lohnen, weil die erhöhte Genauigkeit dann bedeutungslos wird.) Die Unsicherheit für β zieht eine Unsicherheit in B und ε nach sich. Die Werte für ε sind

* R. S. Mulliken, l. c.

Tabelle 8.

Term	n	B_a	B_b	$\beta_a \cdot 10^4$	$\beta_b \cdot 10^4$	ε_a	ε_b	ω_n	Anmerkung
$2s$	0	7,589	—	5,51	—	0,01	—	1732,8	*
	1	7,381	—	6,39	—	0,019	—	1654,4	***
	2	7,096	—	5,52	—	— 0,002	—	—	****
$3s$	0	7,21	—	—	—	0	—	1670,8 + α	**
	1	6,997	—	5,32	—	— 0,001	—	—	
$4s$	0	7,13	—	—	—	0	—	1652,8 + α	**
	1	6,921	—	5,66	—	— 0,002	—	—	
$2p$	0	7,320	7,320	5,08	5,08	— 0,004	0,004	1714,4 + α	**
	1	7,094	7,090	4,41	5,24	— 0,009	0	—	†
$3p$	0	7,175	7,102	5,17	5,01	0,003	0	1652,5	*
	1	6,889	6,876	4,35	4,93	0,057	0	1580,4	††
	2	—	6,628	—	4,69	—	— 0,020	—	
$4p$	0	7,140	6,966	5,32	4,48	0,005	0	1634,4	*
	1	—	6,716	—	4,35	—	— 0,050	—	†††
$3d$	0	7,555	7,555	7,37	7,37	0,003	— 0,003	1652,0 + α	**
	1	7,324	7,207	7,65	7,41	0,057	— 0,012	—	
$2S$	0	7,65	—	—	—	0	—	1789,7	*
	1	7,438	—	5,21	—	— 0,007	—	—	

Die Anmerkungen beziehen sich nicht auf ω_n.

* Von Curtis und Long berechnet. — ** Von Kratzer berechnet. Diese Werte sind nicht direkt mit den übrigen zu vergleichen, da sie auf andere Weise berechnet wurden. — *** Mittel aus λ 505 und λ 392. — **** Aus λ 393 und λ 5056. — † Die a-Werte aus λ 575, die b-Werte Mittel aus λ 575, 460 und 456. — †† Aus λ 467. — ††† Aus λ 369.

besonders stark empfindlich für die Art der Berechnung, und die Werte kleiner als 0,01 sind nicht als reell anzusehen. Die Konstanten für die p_a-Terme müssen aus den Q-Zweigen berechnet werden, und die Termdifferenzen können nicht direkt durch Kombinationsbeziehungen isoliert werden. Man kann die Terme mit Hilfe der entsprechenden s-Terme erhalten, wie es Curtis und Long taten. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß, wenn die s-Terme nicht ganz korrekt sind, die p_a-Terme dadurch beeinflußt werden. Ein anderes Verfahren ist, mit Hilfe der Beziehung (für einen $p \rightarrow s$-Übergang)

$$R(m-1) - Q(m-1) + Q(m+1) - P(m+1) = p_a(m+1) - p_a(m-1)$$

die Termdifferenzen zu isolieren. Hierbei sind die Konstanten der p-Terme unabhängig von den s-Termen. Aber wegen der Notwendigkeit, die Differenzen aus vier Linien zu berechnen an Stelle von zwei, wird die Ungenauigkeit etwas größer, und wenn viele Überlagerungen stattfinden, ist es oft nicht möglich, genug einwandfreie Differenzen zu finden.

Wir haben bei der Bande λ 467 beide Verfahren angewandt und befriedigend übereinstimmende Resultate erhalten.

Die Konstanten für die Schwingungsterme zeigen dieselben Eigentümlichkeiten wie für die entsprechenden schwingungslosen Terme. Es wurde schon erwähnt, daß den Werten von ε nicht viel Bedeutung beizumessen ist. Die Werte von β haben ungefähr dieselbe Größe wie die der schwingungslosen Terme. Ein Unterschied, der theoretisch zu erwarten ist, fällt innerhalb der Fehlergrenze. Insbesondere zeigen die $3d$-Terme auch für $n = 1$ die abnorm hohen Werte. Die B-Werte sind für $n = 1$ alle ungefähr 0,2 bis 0,3 kleiner als für $n = 0$, wie es die Theorie verlangt, und diejenigen für $n = 2$ wieder um ungefähr diesen Betrag kleiner als für $n = 1$.

Mit Hilfe der Termwerte ist es möglich, die Nullinien zu berechnen. Die Werte, die man so erhält, sind:

Tabelle 9.

Bande	Terme	$n' \to n$	ν_0	Bande	Terme	$n \to n$	ν_0
432	$2s - 3p$	$1 \to 0$	23 159,22	642	$2p - 3s$	$1 \to 1$	15 580,32
505		$0 \to 1$	19 773,97	456	$2p - 4s$	$1 \to 1$	21 931,14
467		$1 \to 1$	21 427,09	575	$2p - 3d_a$	$1 \to 1$	17 374,25
5056		$1 \to 2$	19 772,34	575	$2p - 3d_b$	$1 \to 1$	17 376,70
468		$2 \to 2$	21 352,78				
392	$2s - 4p$	$0 \to 1$	25 461,30	431	$2S - 4P$	$0 \to 1$	23 189,38
369		$1 \to 1$	27 095,68				
393		$1 \to 2$	25 441,62				

Die Werte der Oszillationsdifferenzen, die hieraus berechnet wurden, sind in der Spalte ω_n der Tabelle 8 angegeben, worin ω_n die Differenz zwischen der Schwingungsenergie $n + 1$ und n bedeutet. Einige Werte sind Mittel aus verschiedenen Differenzen. So erhält man z. B. für $2s(n = 1) - 2s(n = 0)$ die Werte 1733,36, 1732,33 und 1732,72 aus 465 — 505, 432 — 467 und 368 — 392. Der Unterschied zwischen den drei Werten rührt teils von der Unsicherheit der Nullinie, teils von der im Eingang erwähnten Verschiebung des Vergleichsspektrums her. Wir hoffen, diese Unterschiede bei den endgültigen Werten stark zu verkleinern. Unter der Annahme, daß die Schwingungsenergie durch eine quadratische Formel dargestellt werden kann, lassen sich für den $2s$- und $3p$-Term die Konstanten der Deslandresschen Formel berechnen. Wir erhalten (n ganzzahlig):

$$-2s = -34\,301{,}8 + 1772{,}0\,n - 39{,}2\,n^2,$$
$$-3p = -12\,794{,}5 + 1688{,}5\,n - 36{,}0\,n^2.$$

Die Werte von ω_0 für die Terme $3s$, $4s$, $2p$ und $3d$ können nicht berechnet werden, da bisher keine $0 \rightarrow 1$- oder $1 \rightarrow 0$-Banden aufgefunden wurden. Aus der Differenz $\nu_{0\,(0\rightarrow 0)} - \nu_{0\,(1\rightarrow 1)}$ kann man jedoch die ω_0 der vier Terme bis auf eine gemeinsame additive Konstante α berechnen. Die Werte, die in der Tabelle aufgeführt sind, werden in der folgenden Weise normiert: Die Differenzen

$$\omega_{0\,(3s)} - \omega_{0\,(4s)} = 18{,}0,$$
$$\omega_{0\,(3p)} - \omega_{0\,(4p)} = 18{,}1$$

können direkt aus den Beobachtungen gewonnen werden. Die Übereinstimmung der beiden Werte läßt erwarten, daß auch $\omega_{0\,(2s)} - \omega_{0\,(3s)}$ und $\omega_{0\,(2p)} - \omega_{0\,(3p)}$ gleich oder wenigstens angenähert gleich sind. Macht man diese Annahme, dann findet man $\omega_0 = 1714{,}4$ für $2p$. Der Wert von α ist dann wahrscheinlich sehr klein. Bemerkenswert ist, daß $\omega_{0\,(2p)} > \omega_{0\,(3d)}$, obwohl der Kernabstand für den $2p$-Term größer ist als für den $3d$-Term.

Curtis und Long fanden, daß die Werte von ν_0, die man aus dem Q-Zweig oder dem R- und P-Zweig berechnet, besonders für die höheren Glieder der Hauptserie verschieden sind. Dasselbe gilt für die Schwingungsbanden von $2s - 3p$ und $2s - 4p$. Doch möchten wir dem keine große Bedeutung beimessen, da die Nullinien in den beiden Fällen auf verschiedene Weise berechnet werden müssen, wodurch leicht ein Unterschied entstehen kann, der nicht reell ist. Die Anwesenheit von Störungen macht das Resultat noch unsicherer.

Anders ist es jedoch bei der Bande λ 575 $[2p(n = 1) - 3d(n = 1)]$. Dort wurden die Nullinien aus dem P_a- und R_a-Zweig einerseits und dem P_b- und R_b-Zweig andererseits auf völlig analoge Weise berechnet. Die beiden Werte haben eine Differenz von $2{,}5\,\mathrm{cm}^{-1}$, die als reell angesehen werden muß. Dafür spricht auch der Umstand, daß die Nullinie von Q_a mit der von P_b und R_b und die Nullinie von Q_b mit derjenigen von P_a und R_a zusammenfällt. Das bedeutet, daß der $3d(n = 1)$-Term eine Aufspaltung von ungefähr $2{,}5\,\mathrm{cm}^{-1}$ hat, während der $2p$-Term nicht merklich doppelt ist. Dies braucht nicht notwendigerweise der Mullikenschen Annahme zu widersprechen, daß die s-, p- und d-Terme der Heliumbanden Singletterme sind. Für die Singletterme müssen wir annehmen, daß für das rotations- und schwingungslose Molekül die Terme streng einfach sind. Die Wechselwirkung zwischen Elektronenbewegung und Rotation erzeugt die Dublettaufspaltung der Rotationsterme, die sich beim Helium besonders in der Verschiedenheit der B_a- und B_b-Werte

äußert. Gleichzeitig müssen wir annehmen, daß auch eine Wechselwirkung zwischen Elektronenbewegung und Kernschwingung stattfindet, die in einem etwas verschiedenen Werte von ω_0 für die a- und b-Zustände zum Ausdruck kommen muß. Daraus folgt, daß nur die Terme, an denen Kernschwingungen beteiligt sind, eine Aufspaltung zeigen können. Da zu erwarten ist, daß die Terme, bei denen die Wechselwirkung zwischen Rotation und Elektronenbewegung groß ist, auch eine große Wechselwirkung zwischen Elektronenbewegung und Oszillation haben werden, so werden diejenigen Terme die größte Schwingungsaufspaltung zeigen, für die die Verschiedenheit der B_a- und B_b-Werte groß ist. Das ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß der $3d\,(n = 1)$-Term aufgespalten ist, während der $2p$-Term, dessen B_a- und B_b-Werte fast gleich sind, keine merkliche Aufspaltung zeigt*.

Nach der Quantenmechanik und Mullikens empirischem Befunde bei den Isotopenbanden müssen die Oszillationsquantenzahlen halbzahlige Werte annehmen ($^1/_2$ höher als die gewöhnlich gebrauchten Werte von n). Der Zustand $n = 0$ in der bisher üblichen und auch in dieser Arbeit angewandten Bezeichnung hat dann in Wirklichkeit ein halbes Quantum Schwingungsenergie und sollte deshalb auch die Oszillationsaufspaltung zeigen können, aber weniger stark als der Zustand $n = 1$.

Die von Curtis und Long angegebenen Aufspaltungen der höheren p-Terme wären dann in diesem Sinne zu deuten. Eine genauere Untersuchung der übrigen Banden, besonders der Bande λ 573, die im hiesigen Institut auf Grund von Aufnahmen in der zweiten Ordnung begonnen ist, wird darüber Aufschluß geben können, ob die hier vorgeschlagene Deutung richtig ist.

Es bestehen jedoch auch noch andere Möglichkeiten, diesen Unterschied zu erklären, und wir werden darauf in der nächsten Mitteilung im Zusammenhang mit den dort mitzuteilenden neuen Banden zurückkommen. Wenn die Deutung als Oszillationsaufspaltung sich aufrechterhalten läßt, würden wir hier eine direkte experimentelle Bestätigung der Halbzahligkeit der Schwingungsquantenzahlen haben.

Tokyo, Institute for Physical and Chemical Research.

* Die genaue Natur einer solchen Oszillationsaufspaltung scheint noch unklar, weil auch die Rotationsaufspaltung noch nicht ganz geklärt ist.

Über die $K\beta_2$-Linie der Elemente K bis Mn.

Von **Torsten Wetterblad** in Upsala.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Mai 1928.)

Es sind neue Messungen der Wellenlängendifferenzen $K(\beta_1-\beta_2)$ der Elemente 19K—25Mn vorgenommen, wobei konstatiert wurde, daß die früher von Bäcklin, Siegbahn und Thoraeus gefundene, aber von Druyvesteyn in Zweifel gezogene Unregelmäßigkeit bei K und Ca immer besteht. Zudem zeigt es sich, daß die Wellenlänge von $K\beta_2$ von der chemischen Bindung stark abhängig ist. Der von Druyvesteyn gemessene Satellit β''' ist gelegentlich bei K und C doppelt vorgefunden worden.

Beim Studium der $K\beta$-Linien der leichteren Elemente haben Bäcklin, Siegbahn und Thoraeus* die Aufmerksamkeit auf gewisse Anomalien in der Lage der β_1-Linie von Na und Mg und der β_2-Linie von K und Ca gelenkt und diese Linien von der Vorstellung Stoners über die Elektronenverteilung ausgehend als „semi-optische" erklärt. Sie haben in Diagrammen die Wellenlängendifferenzen $\alpha_{12}-\beta_1$ der Elemente Na—Sc bzw. $\beta_1-\beta_2$ der Elemente K—Cu in Abhängigkeit von der Atomnummer dargestellt, wobei die genannten Unregelmäßigkeiten zum Vorschein kamen. Neuerdings habe ich** gezeigt, daß die Differenz $\alpha_{12}-\beta_2$ der Elemente Na—Cl sehr kräftig von der chemischen Bindung abhängt, daß aber die Anomalie von Na und Mg immer bestehen bleibt. Beim Aufsuchen kurzwelliger Satelliten der $K\beta_1$-Linie der Elemente K—Fe hat Druyvesteyn*** beiläufig die Differenz $\beta_1-\beta_2$ für Sc neubestimmt und dabei einen so großen Fehler in den Messungen von Hjalmar**** konstatiert, daß er die fragliche Anomalie der Elemente Ca und K ganz auf diesen Irrtum zurückführt.

Es wurde mir deshalb von Herrn Professor M. Siegbahn vorgeschlagen, neue Messungen der Elemente K bis Mn vorzunehmen. Auf Grund meiner früheren Befunde über die Abhängigkeit der Wellenlänge der β_1-Linien von der chemischen Bindung war von vornherein ein entsprechender Effekt auch bei den β_2-Linien der fraglichen Elemente zu erwarten. Aus praktischen Gründen habe ich mich bei dieser Untersuchung auf Sauerstoffverbindungen beschränkt, bei drei Elementen (siehe unten) sind aber daneben vergleichende Messungen mit reinen Metallen

* E. Bäcklin, M. Siegbahn und R. Thoraeus, Phil. Mag. **49**, 513, 1925.
** T. Wetterblad, ZS. f. Phys. **42**, 603, 1927.
*** M. J. Druyvesteyn, ebenda **43**, 707, 1927.
**** E. Hjalmar, Phil. Mag. **41**, 675, 1921.

ausgeführt worden. Die Tabelle 1 enthält das Resultat der Messungen (Mittelwert mehrerer Bestimmungen). Die Unsicherheit des angegebenen Wertes der Differenz $\beta_1-\beta_2$ dürfte 0,3 X-E. nicht überschreiten. Hjalmar* hat bei seinen Messungen der Elemente Ca, Sc, Ti und V Sauerstoffverbindungen, bei K das Chlorid benutzt. Siegbahn und Dolejšek** wie auch Druyvesteyn*** geben in chemischer Hinsicht über das benutzte Material keinen Aufschluß. Zum Vergleich sind auch die Werte der zitierten Verfasser in die Tabelle mit aufgenommen.

Tabelle 1.

$\Delta(\beta_1-\beta_2)$ in X-E.

	Wetterblad		Siegbahn u. Dolejšek	Hjalmar	Druyvesteyn
19 K	In Luft verbrannt	12,3	12,7	11,8	
20 Ca	Ca O	15,4	14,3	15,6	
21 Sc	Sc_2O_3	16,0	15,7	18,7	15,9
22 Ti	TiO_2	15,4		15,1	
23 V	V_2O_5	14,2	15,1	14,3	
24 Cr	Cr_2O_3	12,9	13,3		
25 Mn	Mn_2O_3	12,4	12,7		

Die Differenzen $\beta_1-\beta_2$ sind in Abhängigkeit von der Atomnummer in einem Diagramm dargestellt (Fig. 1). Die erhaltene Kurve zeigt ganz denselben Charakter wie die bei Sauerstoffverbindungen der Elemente Na—Cl für die Differenz $\alpha_{12}-\beta_1$ gezogene****. Trotz kleiner Abweichungen wird sie auch durch dieselben Grundzüge gekennzeichnet wie die schon besprochene Kurve von Bäcklin, Siegbahn und Thoraeus. Die von diesen konstatierte Unregelmäßigkeit der Lage der β_2-Linie von Ca und K muß also als durchaus bestätigt angesehen werden.

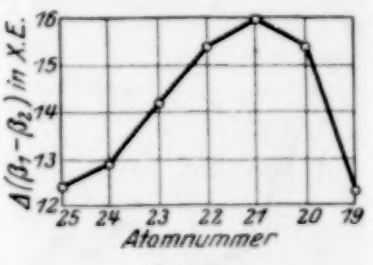


Fig. 1.

Die Abhängigkeit der Wellenlänge der β_2-Linie von der chemischen Bindung. Es ist mir gelungen, eine durch die Sauerstoffatome hervorgerufene Verschiebung der β_2-Linie festzustellen. Sehr deutlich trat sie bei Ca hervor, wenn eine Platte von metallischem Calcium als Antikathodensubstanz benutzt wurde. Dank dem kräftigen Bombardement der Elektronen wurde die oberflächliche Oxydschicht durchdrungen,

* E. Hjalmar, l. c.

** M. Siegbahn und V. Dolejšek, ZS. f. Phys. **10**, 159, 1922.

*** M. J. Druyvesteyn, l. c.

**** T. Wetterblad, l. c. (S. 610, der untere Ast).

und es traten auf der photographischen Platte zwei getrennte Linien hervor, nur eine (die langwelligere) aber, wenn Calciumoxyd die Substanz war. (Vgl. die Photometerkurven in Fig. 2; die Linie des metallischen Calciums erscheint als ein Knick der Kurve.) Dies Ergebnis steht ganz im Einklang mit meinen früheren bei den Elementen Na, Mg und Al. (Verschiebung der β_1-Linie.) Es scheint aber auch in quantitativer Hinsicht eine auffallende Übereinstimmung zu bestehen. Die Verschiebung

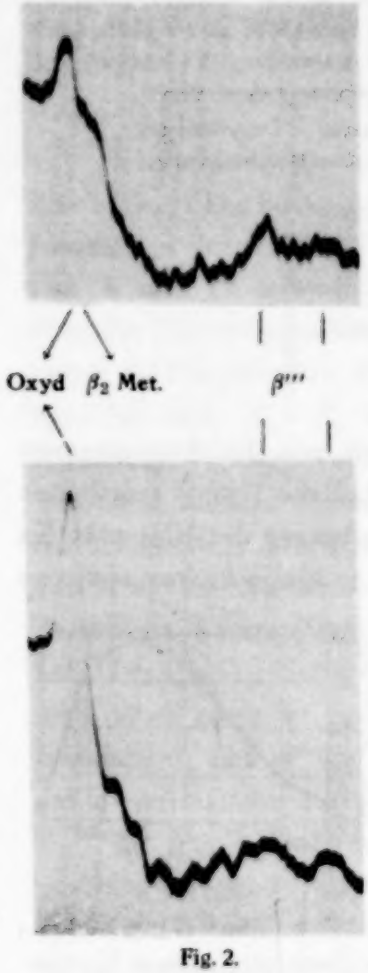


Fig. 2.

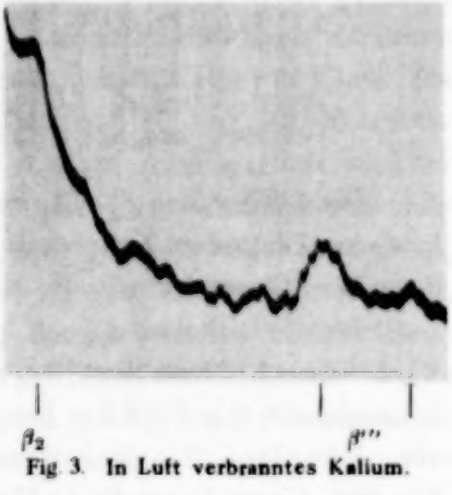


Fig. 3. In Luft verbranntes Kalium.

beträgt 3,3 X-E. oder nach der Einsteinschen Gleichung $eV = hV$ umgerechnet 4,4 Volt. Beinahe derselbe Wert (4,3 Volt) ergiebt sich als Mittel der Voltdifferenzen bei durch Sauerstoffatome bewirkten Verschiebungen der β_1-Linie der Elemente Na—Cl. Viele Versuche, die entsprechende Verschiebung bei Kalium festzustellen, fielen negativ aus. Die minimalen Quantitäten von Sauerstoff im Röntgenrohr waren hinreichend, um das Metall fast augenblicklich in Oxyd überzuführen. Vielleicht würde das Einleiten eines inaktiven Gases in das Rohr zu einem

besseren Resultat führen. Bei Chrom und Mangan (Sc, Ti und V in rein metallischem Zustand standen mir nicht zur Verfügung) kam die Verschiebung wieder zum Vorschein. Aufnahmen mit Cr_2O_3 und Mn_2O_3 ergaben im Vergleich zu solchen mit metallischem Cr und Mn eine beim Ausmessen der Platten außerhalb der Fehlergrenzen liegende Verschiebung. Die gemessene Verschiebung (bei Cr 1,1 X-E., bei Mn 0,4 X-E.) ist aber wahrscheinlich zu klein, weil das Vorhandensein einer Oxydhaut allem Anschein nach die Lage der „Metallinie" beeinflußt. Eine Aufnahme bei höherer Ordnung der Kristallreflexion mit einer Expositionsdauer von 10 bis 20 Stunden würde vielleicht die Trennung der beiden Linien ermöglichen.

Die Linie β'''. Im Anschluß an die schon besprochenen Messungen machte ich gelegentlich die Beobachtung, daß die von Druyvesteyn gefundene Linie β''' bei Ca und K doppelt hervortrat (vgl. die Photometerkurven Fig. 2 und 3). Wie Tabelle 2 zeigt, gibt das Mittel der Wellenlängen der Komponenten innerhalb der Fehlergrenzen denselben Wert, den Druyvesteyn erhalten hat. Die Wellenlängen sind auf diejenigen für β_1 nach Siegbahn, „Spektroskopie der Röntgenstrahlen", bezogen.

Tabelle 2.
β''' in X-E.

	Wetterblad			Druyvesteyn
	I	II	Mittel	
K	3404,5	3396,3	3400,4	3400,7
Ca	3047,6	3040,1	3043,9	3044,3

Bei Aufnahme mit Cr_2O_3 konnte ich die bei diesem Element vorher nicht beobachtete Linie β'' wahrnehmen. Die Wellenlänge auf β_1 (nach Siegbahn) bezogen ist 2072,9 X-E.

Über den analytischen Apparat der Quantenmechanik.

Von **Aurel Wintner** in Leipzig.

(Eingegangen am 7. Mai 1928.)

Ausführungen über die mathematische Fassung und Behandlung der Frequenzbedingung oder des metaphorischen Energiesatzes im Falle eines Streckenspektrums in der Heisenbergschen Mechanik, unter Zugrundelegung der bildlichen, nämlich verteilungsmäßigen Formulierung des Hauptachsenproblems bzw. aus dem Gesichtspunkte der Weylschen Gruppenlehre. Man wird ohne Ausschließung der Streckenspektren so zu der Annahme einer „Relativitätstheorie" aller Matrizen geführt. — Es zeigt sich, daß die Kettenbruchlehre, das zurzeit vollständigste Stück der Theorie der nicht beschränkten Matrizen, mit den Matrizen der Übergangswahrscheinlichkeiten in einem weitgehenden Zusammenhang steht, der bisher nicht ausgenutzt, ja überhaupt nicht betont ist. — Es wäre sogar denkbar, daß man durch Betrachtung der Säkularpolynome, d. h. der orthogonalen „Näherungsnenner" zwanglos in die Wellenmechanik übergeführt wird. Wesentlich ist dabei die Hellingersche Basis $\sigma_{11}(\mu)$, eine Dichtefunktion, aus welcher sich die ganze Spektralmatrix mit Hilfe dieser Polynome durch Multiplikation ableitet.

§ 1. Einige Darstellungen der Bohrschen Frequenzbedingung im Rahmen der Heisenbergschen Theorie könnten den Anschein erwecken, daß dabei der Energiesatz als eine notwendige Folgerung aus den Vertauschungsrelationen gewonnen wird. Dies trifft jedoch nicht zu, denn die bei jenem Nachweis notwendige Einführung der (gewöhnlich mit W_n bezeichneten) diskreten Terme postuliert ja von vornherein, daß die Hamiltonmatrix als eine Hauptdiagonalmatrix betrachtet werden kann. Es ist hierbei wie auch weiter unten vorausgesetzt, daß die Zeit in die Hamiltonfunktion, die eine reguläre Potenzreihe ihrer Argumente sein möge, nicht explizite eintritt. — Der Sachverhalt ist der, daß der Energiesatz mit den Vertauschungsregeln höchstens dann verträglich ist, wenn für die Hamiltonmatrix kein Streckenspektrum vorliegt. Letzteres ist nämlich nur dann der Fall, wenn die Hamiltonmatrix $\boldsymbol{H}$ unter Benutzung passend wählbarer Matrizenargumente $\boldsymbol{p}$, $\boldsymbol{q}$ eine Hauptdiagonalmatrix wird (so daß der Energiesatz gilt), und dieselben $\boldsymbol{p}$, $\boldsymbol{q}$ müssen zugleich auch die Vertauschungsrelationen befriedigen. — Das gewöhnliche Hydrogenproblem hat gewiß ein Streckenspektrum. Wie ist es aber dann möglich, daß Pauli* (durch Umgang der Schwierigkeiten der reziproken Entfernung, auf welche wir auf S. 692 noch zurückkommen) unter Zugrundelegung des unerfüllbaren Energiesatzes richtige Resultate erhalten hat? Der Umstand, daß das Streckenspektrum im nicht-

* W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **36**, 336—363, 1926.

dissoziierten Hyperbelgebiet liegt, ist an sich als ephemer zu betrachten und hilft mathematisch gar nichts. — Eine naheliegende Überlegung zeigt, daß hiermit kein Paradoxon vorliegt. Es ist vielleicht nicht überflüssig, auf diese und auf einige damit zusammenhängende Fragen zum Teil auch aus dem Gesichtspunkte der mathematischen Untersuchungen etwas im Zusammenhang einzugehen.

Die Vertauschungsrelationen sind ohne Hinzufügung einer zusätzlichen Forderung (z. B. des Energiesatzes), wie man sich durch eine „Abzählung" der Bedingungsgleichungen leicht klarmacht, bereits physikalisch unbestimmt, während sie durch Hinzunahme des hauptdiagonalen Energiesatzes überbestimmt werden. Andererseits wird man die eigentlichen Heisenbergschen Vertauschungsrelationen nicht gleich beim Hydrogenproblem preisgeben und etwa durch die allgemeinen Born-Wienerschen Rahmen ersetzen wollen. Auch folgen die Vertauschungsrelationen aus der Wellenmechanik, wenn man das Schrödingersche Übersetzungsprinzip sinngemäß* auf den Fall eines Streckenspektrums überträgt. Endlich ergeben sich die Vertauschungsrelationen aus der Weylschen Gruppentheorie auf eine formal zwanglose Weise, indem man in der Hauptsachendarstellung der nichtentarteten $(f+f)$-ären reellen schiefsymmetrischen Bilinearformen die Variablenpaare je einer Streckung unterwirft. Die Vertauschungsrelationen sind also gewiß beizubehalten. Durch die gemeinsame Abhandlung** der Begründer der Quantenmechanik ist klar vorgezeichnet, wodurch der mit den Vertauschungsrelationen im allgemeinen unverträgliche Energiesatz zu ersetzen ist: es soll das Rydberg-Ritzsche Kombinationsprinzip in einem verallgemeinerten Sinne gelten, nämlich so, daß dabei auch kontinuierliche Terme gestattet sind. Das schließt den hauptdiagonalen Energiesatz nicht ein, reduziert sich aber darauf, wenn dieser überhaupt erfüllt werden kann. — Die nähere Angabe dieser Zusatzbedingung zu den Vertauschungsrelationen ist nur unter Zugrundelegung der streckenspektralen Hauptachsentheorie möglich (es soll dabei die Hellingersche Terminologie benutzt werden). So werden wir sehen, daß die Lösung des Hauptachsenproblems nicht nur eine an sich denkbare Methode der Quantenmechanik liefert, sondern daß überhaupt die Formulierung der quantenmechanischen Vorschriften erst dadurch ermöglicht wird. Es ist freilich höchst zweifelhaft, ob die Lösung des Hauptachsenproblems nach einer sinngemäßen Übertragung

* Vgl. H. Weyl, Math. Ann. **66**, 273, 1909; **68**, 220, 1910.

** M. Born, W. Heisenberg, P. Jordan, ZS. f. Phys. **35**, 595, 1926.

der punktspektralen Polmethode* auf den Fall eines Streckenspektrums (was etwa unter Benutzung der Stieltjesschen Inversionsformel** geschehen könnte) gewiß auch ein praktisch brauchbares Verfahren bedeutet. Man weiß ja, daß die Bernoulli-Graeffesche Methode, auf konkrete Fälle angewandt, bereits in punktspektralen Fällen wenig biegsam und unter Umständen auch recht schlecht konvergent sein kann. Übrigens wäre damit nur das Eigenwertproblem, d. h. das Spektrum selbst erledigt, und die Eigenlösungen (nämlich die auf die Hauptachsen drehenden Substitutionen bzw. die Spektralmatrix) wären nachträglich ebenfalls zu behandeln (was unmittelbar nur bei Jacobischen Formen gelingt***). Vgl. jedoch die Schlußbemerkungen von § 3.

§ 2. Um feste Vorstellungen zu haben, wollen wir zunächst (bis zum § 6) die Konvergenzschwierigkeiten ausschalten, als ob die Matrizen der Hilbertschen Bedingung der Beschränktheit genügen würden. Ein Streckenspektrum wird ja dadurch nicht ausgeschlossen.

Die kogredienten Matrizentransformationen der Koordinaten und der Impulse sind kanonisch, d. h. die Vertauschungsrelationen verhalten sich linearen Substitutionen gegenüber kovariant. Nach P. Jordan**** gilt auch die Umkehrung. Ferner soll die Hamiltonmatrix auf Grund der Vertauschungsrelationen eine Hauptdiagonalmatrix sein, sobald diese scharfe Energiebedingung durch unitäre (= komplex normiert-orthogonale) Substitutionen überhaupt erfüllt werden kann, so daß kein Streckenspektrum vorhanden ist (wie bei dem linearen Oszillator). Hierzu tritt noch ein Umstand hinzu, auf welchen wir in § 4 zurückkommen. Man wird so geneigt sein, die Regeln der Matrizenmechanik wie folgt zu definieren, d. h. ohne Rücksicht auf die gewöhnliche Anordnung der Betrachtungen festzulegen — auf eine Weise, die, wenn ich recht verstehe, auch mit der Weylschen Auffassung (vgl. § 6) in vollem Einklang steht:

„Es sei H_0 eine Hamiltonmatrix und q_0, p_0 eine Lösung der Vertauschungsrelationen, die außerdem so beschaffen ist, daß die Matrix auf ihren zum Teil eventuell streckenspektralen Hauptachsen steht (vgl. § 3), wenn in H_0 als Matrizenargumente eben diese q_0, p_0 eingesetzt werden. Die Existenz einer Matrizenfunktion H_0, bei welcher diesen Bedingungen

* Vgl. z. B. I. Schur, Math. Ann. **66**, 488 ff., 1909; ferner G. Pólya, ZS. f. Math. u. Phys. **63**, 275, 1914.

** Siehe z. B. O. Perron, Die Lehre von den Kettenbrüchen, S. 372 ff., Leipzig 1913.

*** Vgl. E. Heine, Handb. der Theorie der Kugelfunktionen, Bd. I, S. 419, Berlin 1878; vgl. O. Toeplitz, Gött. Nachr. 1907, S. 101—109.

**** P. Jordan, ZS. f. Phys. **37**, 383; **38**, 513, 1926.

genügt werden kann, nehmen wir an (man denke z. B. an den linearen Oszillator, wo übrigens kein Streckenspektrum vorhanden ist*). Es sei H eine andere Hamiltonmatrix und $S = S_H$ eine unitäre Matrix, welche die Matrix $H(q_0, p_0)$, wo q_0, p_0 die frühere Bedeutung haben, auf die Hauptachsen dreht (S ist also nicht eine beliebige unitäre Matrix, sie ist durch H, q_0, p_0 im wesentlichen eindeutig bestimmt; vgl. § 3). Die zur Hamiltonmatrix H durch die Heisenbergsche Mechanik zugeordneten Koordinaten- bzw. Impulsmatrizen sind dann

$$q = Sq_0S^{-1}, \quad p = Sp_0S^{-1}.$$

Wegen

$$H(q, p) = H(Sq_0S^{-1}, Sp_0S^{-1}) = SH(q_0, p_0)S^{-1}$$

steht $H(q, p)$ auf den Hauptachsen, da dies nach Voraussetzung von

$$SH(q_0, p_0)S^{-1}$$

gilt."

Die Regel ist, sofern kein Streckenspektrum vorhanden ist, wörtlich identisch mit dem sogenannten Analogon der Hamilton-Jacobischen Vorschrift**. — Es sind also die drei Matrizen $H(q_0, p_0)$, q_0, p_0 kogredient zu tranformieren mit Hilfe einer von H, q_0, p_0 abhängigen unitären Matrix S, welche derart zu wählen ist, daß die Transformierte von $H(q_0, p_0)$ auf ihren Hauptachsen steht. Da die unitären Substitutionen, welche eine und dieselbe, von vornherein auf ihren Hauptachsen stehende Matrix in eine andere Hauptachsenlage bringen, eine Untergruppe (vgl. § 3) der Gruppe aller unitären Substitutionen bilden, und da mit Rücksicht auf den erwähnten Satz von P. Jordan anzunehmen wäre, daß alle „zulässigen" Lösungen der Vertauschungsrelationen durch die Gruppe aller unitären Substitutionen aufeinander bezogen sind, so scheint die Formulierung der Quantengesetze die anscheinend auf eine ausgezeichnete Weise zugrunde gelegten Ausgangsmatrizen H_0, q_0, p_0 in Wirklichkeit nicht zu bevorzugen, sofern die Bedingung der „Zulässigkeit" befriedigt wird. Denn würde das Schlußresultat bei irgend einem mechanischen System von den zugrunde gelegten Anfangsmatrizen abhängen, so müßte dies, mit Rücksicht auf die Gruppeneigenschaft, auch bei jedem anderen mechanischen System der Fall sein, im Widerspruch mit den bekannten Verhältnissen bei dem linearen Oszillator. Wir wollen einfach $H_0 = \frac{1}{2}(p_0^2 + q_0^2)$ setzen und die Matrizen p_0, q_0 derart wählen, wie sie bei Born, l. c., angegeben sind.

---

* Siehe M. Born, Probleme der Atomdynamik, S. 73—74, Berlin 1926.

** Siehe M. Born, W. Heisenberg, P. Jordan, l. c. S. 565.

Es ist nun zu erklären, was darunter zu verstehen sei, daß eine Matrix auf ihren Hauptachsen steht. Ist die unitäre Matrix S derart, daß die Hermitesche Matrix SAS^{-1} auf den Hauptachsen steht, d. h. daß S eine Hauptachsentransformation von A ist, so wollen wir im nächsten Paragraphen der Kürze halber sagen, S sei eine ß-Substitution (nämlich in bezug auf A). Die ß-Substitutionen von A sind durch A nicht vollständig, sondern nur physikalisch eindeutig bestimmt. Dies drückt sich bekanntlich dadurch aus, daß es auf die Numerierung der Zustände nicht ankommt und daß in jeder Kolonne eine Phase unbestimmt bleiben muß. Gibt es jedoch mehrfache diskrete Eigenwerte (Entartungen) oder ein Streckenspektrum, so kommen auch weitere Unbestimmtheitsquellen hinzu.

§ 3. Die Matrix A heißt punktspektral, wenn die zugehörige Hermitesche Form nach einer passend wählbaren unitären Substitution S_A in der Gestalt $\sum_i k_i x_i \bar{x}_i$ erscheint. Es sei diese Bedingung erfüllt. Dann sind eben diese S_A die ß-Substitutionen von A. Diese Transformation auf die Hauptachsen läßt sich, ebenso als ob nur endlich viele x_i vorhanden wären, auch durch sukzessive Abspaltung von Quadraten $x_i \bar{x}_i = |x_i|^2$ erreichen. — Es möge nun A bereits auf den Hauptachsen stehen, d. h. eine Hauptdiagonalmatrix sein (so daß die Einheitsmatrix eine ß-Substitution ist). Dann sind alle unitären Substitutionen, die auf eine Permutation der Zeiger i hinauslaufen, sowie diejenigen, für welche jedes $x_i x_i = |x_i|^2$ invariant ist, gewiß ß-Substitutionen. Sind alle Eigenwerte k_i von Null und voneinander verschieden, so gibt es keine weiteren ß-Substitutionen. Ist

$$0 \neq k_l \neq k_j \neq k_1 = k_2; \quad l \neq j, \quad l \geqq 3, \quad j \geqq 3,$$

so sind außerdem alle binären unitären Substitutionen des Variablenpaares x_1, x_2 offenbar ß-Substitutionen, und es gibt keine weiteren ß-Substitutionen usw.*

Gehen wir nun zum anderen Grenzfall, zu demjenigen der rein streckenspektralen Matrizen über, die kein Punktspektrum haben. Diese Matrizen A sind wie folgt gekennzeichnet: Bedeutet $\alpha = \alpha(x_1, x_2, \ldots)$ die zu A gehörige Hermitesche Form und ist S irgend eine unitäre Substitution, welche die Gesamtheit der Variablen x_i in eine Variablenreihe $X_1, X_2, \ldots$ derart überführt, daß

$$\alpha(x_1, x_2, \ldots) = K_1 X_1 \bar{X}_1 + \alpha_1(X_2, X_3, \ldots)$$

* Vgl. z. B. J. v. Neumann, Gött. Nachr. 1927, S. 31.

wird, so ist die Konstante K_1 notwendigerweise gleich Null, wie auch dabei die Numerierung der Variablen sein mag. Mit anderen Worten, aus α kann durch keine unitäre Substitution eine Variable abgespaltet werden*. — Eine rein streckenspektrale Matrix steht nach Definition immer auf den Hauptachsen, wenn das Spektrum im Hellingerschen Sinne einfach (einfach bedeckt) ist; für eine solche Matrix ist also jede unitäre Substitution eine β-Substitution. Denn die Hellingerschen infinitesimalen Orthogonalitätsbeziehungen (welche die Eigenschaft der rein streckenspektralen Matrix ausdrücken, daß sie auf ihren kontinuierlich vielen Hauptachsen steht) sind in diesem Falle beliebigen unitären Substitutionen gegenüber kovariant, und die Hellingerschen Differentialformen transformieren sich dabei kogredient mit der Hermiteschen Matrix, zu welcher sie als auf die Hauptachsen transformierenden normiert orthogonalen (infinitesimalen) Eigenlösungen gehören. Mathematisch steht also von vornherein fest, daß eine rein streckenspektrale Matrix mit einfachem Spektrum bei jeder unitär möglichen Darstellung für eine streckenspektrale Hauptdiagonalmatrix zu betrachten ist. Wir werden jedoch versuchen, dieses mathematische Ergebnis durch spezielle Betrachtungen nahezulegen. Zur Orientierung sei vorausgeschickt, daß die Hellingerschen Formen von vornherein u. a. den Zweck hatten, etwa die Diracschen Deltafaltungen mathematisch zu fassen (wie überhaupt bereits der Stieltjessche Integralbegriff die Betrachtung von Deltafunktionen überflüssig macht).

Wir gehen zu mehrfachen Streckenspektren über. Es liegt nahe, nur diejenigen unitären Substitutionen als β-Substitutionen zuzulassen, welche die Variablen einer jeden Form von einfachem Spektrum, in deren Summe die Form α zerfällt werden kann**, nur untereinander transformieren. Doch scheint damit die Kovarianz gewiß durchbrochen zu sein, indem eine bestimmte Hauptachsendarstellung einer bestimmten Matrix $\boldsymbol{A} = \boldsymbol{H}_0(\boldsymbol{p}_0, \boldsymbol{q}_0)$ ausgezeichnet wäre***. Mathematisch wäre eine Einschränkung aller unitären Substitutionen eigentlich nur dann zulässig wenn sie auf ein Kriterium der unitären Äquivalenz Bezug nehmen kann, das nicht nur hinreichend, sondern auch notwendig ist dafür, daß zwei Hermitesche Formen ineinander unitär transformiert werden können (wie dies bei der Festlegung der punktspektralen β-Substitutionen der Fall

---

* E. Hellinger, Dissertation, S. 22—25. Göttingen 1907.

** E. Hellinger, l. c., S. 60—61; O. Toeplitz, Gött. Nachr. 1910, S. 495 bis 496; E. Hellinger und O. Toeplitz, Journ. f. Math. **144**, 212 ff., 1914.

*** E. Hellinger, l. c. S. 65, oben.

war). Diesbezügliche Kriterien sind bekannt*, doch könnten sie kaum für unsere Zwecke sinngemäß verwertet werden, zumal weil sie zu kompliziert sind. — Es ist unnötig, zu betonen, daß $H(p, q)$ zwar mit $H(p_0, q_0)$, nicht aber mit $H_0(p_0, q_0)$ unitär äquivalent zu sein braucht. Dies ist ja der springende Punkt. Sind alle drei Matrizen unitär äquivalent, so dürften sogar die beiden dynamischen Systeme mit den Hamiltonmatrizen H_0, H physikalisch miteinander gleichwertig sein. Wir haben also dennoch das Recht zur folgenden Festsetzung (welche nach Hellinger auch die „Vertauschbarkeit" der „Diagonalmatrizen" im streckenspektralen Falle involviert): Eine rein streckenspektrale Matrix steht auf ihren Hauptachsen, wenn sie von vornherein in eine Summe von Matrizen mit einfachem Spektrum zerfällt. Freilich ist diese Hellingersche Zerfällung nicht eindeutig und hier greift eben die Gruppentheorie ein.

Der allgemeine Fall kann auf die beiden obigen Grenzfälle zurückgeführt werden. Es kann nämlich durch eine unitäre Substitution der Variablen x_i einer Hermiteschen Form α erreicht werden, daß

$$\alpha(x_1, x_2, \ldots) \equiv \mathfrak{A}(\xi_1, \xi_2, \ldots) + \mathfrak{B}(\eta_1, \eta_2, \ldots)$$

wird, wobei die Hermitesche Form $\mathfrak{A}$ kein Streckenspektrum, $\mathfrak{B}$ kein Punktspektrum hat (und kein ξ mit einem η identisch ist). A oder α steht auf den Hauptachsen, wenn $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ auf den Hauptachsen stehen. — Es möge α auf den Hauptachsen stehen, mit anderen Worten, die β-Substitutionen von α mögen eine Gruppe bilden, indem die identische Substitution eine β-Substitution ist. Diese Gruppe, die als Unbestimmtheitsgruppe der β-Substitutionen eine gegenüber allen unitären Substitutionen von A invariante Bedeutung hat, baut sich aus den folgenden Elementen auf: aus den punktspektralen β-Substitutionen von $\mathfrak{A}$, aus den rein streckenspektralen β-Substitutionen von $\mathfrak{B}$, und, sofern unendlich viele ξ_i vorhanden sind, aus denjenigen unitären Substitutionen, welche die Gesamtheit der ξ mit derjenigen der η unter Aufrechterhaltung einer Hellingerschen Aufspaltung vertauschen, wobei die Phasenunbestimmtheit wieder zu berücksichtigen ist.

Es könnte zunächst scheinen, daß die eigentlich matrizenhafte Quantenmechanik (also ohne eine explizite Benutzung des allgemeinen Born-Wienerschen Ansatzes) im Falle eines Streckenspektrums nicht auskommen kann. Es ist aber zu beachten, daß die kanonischen Matrizendifferentialgleichungen mit Rücksicht auf die Vertauschungsregeln außer acht gelassen werden können. Dann ist aber an sich überflüssig, etwa

* E. Hellinger, l. c. S. 74; ferner H. Hahn, Wien. Monatsh. **23**, 216, 1912.

die zeitliche Ableitung einer Matrix auch nur zu erklären. Dies könnte übrigens auch nachträglich, auf Grund der metaphorischen Lösung des Hauptachsenproblems geschehen. Unser Standpunkt war auf S. 676 ersichtlich der folgende:

Von den kanonischen Matrizendifferentialgleichungen soll überhaupt nicht gesprochen werden. Sie sind, wenn kein Streckenspektrum und keine Entartung vorliegt, überflüssig, weil sie dann aus den Vertauschungsrelationen mit Hilfe der speziellen Energieforderung bekanntlich als Folgerungen gewonnen werden können*. Es liegt also nahe, die kanonischen Matrizendifferentialgleichungen, die mit der Quantenmechanik auch sachlich wenig zu tun haben, auch in dem Falle beiseite zu lassen, wo der Energiesatz nur metaphorisch erfüllt werden kann. Es sei erwähnt, daß Born, Heisenberg und Jordan, l. c. S. 577, bei den (im Sinne mehrfacher diskreter Eigenwerte) entarteten Systemen offenbar denselben Standpunkt einnehmen. Die Annahme, die den obigen Betrachtungen zugrunde liegt, dürfte mit der Weylschen Auffassung**, auf die wir in § 6 zum Teil noch zurückkommen, wesensgleich sein.

Eine Hermitesche Form auf ihre Hauptachsen zu transformieren, verlangt u. a., aus ihr alle Quadrate unitär abzuspalten, die unitär überhaupt abgespaltet werden können. Dies kann aber grundsätzlich auch schrittweise geschehen (wie im Lagrangeschen endlichen Falle). Gibt es unendlich viele diskrete Eigenwerte, so sind unendlich viele Schritte notwendig. Es bleiben jedoch, trotz der Vornahme des Grenzüberganges $i \to +\infty$, wo i die vorige Bedeutung hat, noch unendlich viele Variablen übrig, sofern ein Streckenspektrum vorhanden ist. Es ist also sehr wohl möglich, die Matrix auf ihre Hauptachsen zu drehen, ohne etwas von vornherein vom Streckenspektrum zu wissen***. Das in § 1 erwähnte Paradoxon des Wasserstoffatoms ist also nicht vorhanden. Dem entspricht es, daß man dabei nur die Balmerschen Energiestufen, d. h. die diskreten Eigenwerte sowie die zugehörigen Eigenlösungen (die, ohne die streckenspektralen Differentiallösungen, gewiß nicht ein „vollständiges" Orthogonalsystem bilden), nicht aber auch die Intensitäten angeben, also auch nicht verifizieren kann, daß man mit den Bedingungsgleichungen im Einklang steht. Es handelt sich nicht um eine wirkliche Fortschaffung

---

* M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, l. c. S. 564.

** H. Weyl, ZS. f. Phys. **46**, 1 ff., 1927.

*** Vgl. hierzu eine sich auf die Abspaltung Jacobischer Matrizen beziehende Betrachtung von O. Toeplitz, Gött. Nachr. 1910, S. 490—495. Vgl. E. Hellinger, l. c., S. 22—25.

des nicht dissoziierten Streckenspektrums, sondern um eine Verschiebung seiner Behandlung ins Unendliche ($i \to +\infty$).

Es war bereits in § 1 erwähnt, daß die praktische Brauchbarkeit der Bernoulli-Graeffeschen Methode, welche auch bei wesentlich primitiveren Fragen zu versagen pflegt, hier erst recht nicht zu erwarten ist. Dies besagt jedoch noch weitaus nicht, daß die Hauptachsenmethode, das allgemeine grundsätzliche Verfahren der reinen Matrizenmechanik, praktisch überhaupt nicht in Betracht kommt. Es liegen vielmehr, so scheint es mir, auch z. B. bei Pauli (l. c.) eigentlich nur Hauptachsentransformationen vor, die er freilich, dank der rekursiven Struktur der zu transformierenden Matrizen, etwa durch binäre unitäre Substitutionen vornehmen kann. Unnötig ist zu betonen, daß bei beliebigen Hermiteschen Matrizen von N Variablen die Abspaltung eines Quadrats nur unter der Benutzung von N-ären unitären Substitutionen möglich ist und hier ist $N = +\infty$. Nun handelte es sich in der Quantenmechanik bisher fast ausschließlich um Matrizen, die im Toeplitzschen Sinne* finit sind und außerdem einen mehr oder minder ausgeprägten rekursiven (kettenbruchähnlichen) Charakter haben; man denke etwa an Potenzen von Sternschen Matrizen (vgl. § 5). — In Anbetracht der Eulerschen Produktzerlegung der beliebigen N-ären unitären Substitutionen in das Matrizenprodukt von N-ären unitären Substitutionen, deren jede „binär" ist, indem sie $N-2$ Variable nur der identischen Transformation unterwirft**, macht man sich daher leicht klar, wieso man bei diesen Matrizen spezieller Struktur die Transformation auf die Hauptachsen zufällig durch binäre oder wenigstens nicht N-äre, d. h. ∞-äre Substitutionen bewerkstelligen konnte: Zunächst ist es wegen des rekursiven Charakters möglich, die Eulersche Faktorisierung durch den Grenzübergang $N \to \infty$ auf den hier vorliegenden Fall $N = +\infty$ zu übertragen; es kommen ferner, aus demselben Grunde, für jede Variable x_i nur endlich viele Faktoren des unendlichen transformierenden Matrizendoppelprodukts

$$S = \prod S_{\nu\mu}$$

in Betracht, weil die späteren „binären" Faktoren der ∞-ären Substitution S für die festgehaltene Variable x_i nur die identische Substitution bedeuten. Dem entspricht es, daß man keine Konvergenz-

* O. Toeplitz, Rend. Palermo **28**, 88—96, 1909.

** Vgl. z. B. A. Hurwitz, Gött. Nachr. 1897, S. 82; I. Schur, Berliner Sitzungsber. 1924, S. 196. Es handelt sich dabei um eine eineindeutige Parameterdarstellung aller orthogonalen Substitutionen von N Veränderlichen. Im Falle $N = 3$ sind die Parameter eben die Eulerschen Winkel der Mechanik.

schwierigkeiten hat. — Man vergleiche auch die zitierten Arbeiten von O. Toeplitz.

§ 4. Der Vergleich der obigen Darstellung mit der Weylschen Theorie scheint zu ergeben, daß ein „quantelndes" Motiv in die Matrizenmechanik überhaupt nur dadurch eintritt, daß nicht irgend eine unitäre Substitution eine Hauptachsentransformation der Matrix $H(p,q)$ zu sein braucht. Dem Streckenspektrum kann so keine „quantelnde" Fähigkeit zugeschrieben werden, sofern man annimmt, daß $\mathfrak{B}$ von vornherein auf den Hauptachsen steht. Die Richtigkeit dieser Auffassung, nach welcher nur die punktspektralen $\mathfrak{H}$-Substitutionen „quantelnde" $\mathfrak{H}$-Substitutionen sind, wird auch durch die klassische Mechanik unterstützt.

Die Mechanik der klassischen Schwingungen kann ebenfalls als eine Theorie gewisser, nämlich der regulären zyklischen Matrizen betrachtet werden*. Diese haben aber kein Punktspektrum. Z. B. hat die klassische Matrix der Hamiltonfunktion den Wertbereich zum kontinuierlichen Spektrum und Spektrum, der durch die klassische Hamiltonfunktion als Funktion der Zeit beschrieben wird. Es scheint sogar mathematisch angemessen zu sein, von der klassischen Quantentheorie überhaupt nicht zu sprechen, vielmehr die klassische Mechanik als die intermediäre Näherung der Quantenmechanik zu betrachten, die rechte Seite der Vertauschungsrelationen (d. h. die Plancksche Konstante) als ein Störungsglied gegenüber der klassischen Mechanik aufzufassen und nach den Prinzipien der Hill-Brownschen Mondtheorie zu behandeln. — Nun sind bei diesen rein streckenspektralen Matrizen der quantelungslosen Mechanik gewiß alle unitären Substitutionen gestattet, die wir zugelassen haben. Betrachten wir z. B. den Fall eines einzigen Freiheitsgrades, d. h. die Laurentmatrizen der Toeplitzschen Theorie, so läuft die Vornahme einer beliebigen unitären Substitution der klassischen Hamiltonmatrix, wie man mit den Hellingerschen orthogonalen Differentialformen leicht nachrechnet, einfach darauf hinaus, daß man sich die Hamiltonfunktion als Funktion der Zeit nicht in die harmonische Fourierreihe, sondern auf eine andere lineare Weise „entwickelt" denkt (man denke etwa an ein nicht harmonisches, vollständiges System von normiert orthogonalen Funktionen). Auch die Toeplitzsche Bemerkung**, nach welcher alle

---

* Vgl. hierzu A. Wintner, ZS. f. Phys. **48**, 149—161, 1928 (wobei auf S. 158, Zeile 8 von oben offenbar „Hermitesche Form" anstatt „Diskriminante der Hermiteschen Form" zu lesen ist).

** O. Toeplitz, Gött. Nachr. 1910, S. 506.

regulären Laurentmatrizen (also unabhängig von den Spektren) ein und dasselbe streckenspektrale Polartetraeder haben, steht damit im Einklang.

Ist die Hamiltonmatrix nicht klassisch, sondern gequantelt, so müßte sie nach dieser Auffassung immer auch ein Punktspektrum haben, da es sonst keine quantelnde ß-Substitutionen geben würde, indem alle unitären Substitutionen gestattet wären, die der Hellingerschen Zerlegung entsprechen. Dem entspricht es, daß beim Schrödingerschen Übertragungsprinzip nicht beliebige, sondern nur solche Orthogonalsysteme brauchbar sind, die zum betreffenden Eigenwertproblem gehören.

Es ist oben stillschweigend die Annahme gemacht worden, daß die konservativen Hamiltonfunktionen als Grenzfälle von nicht konservativen aufgefaßt werden. Denn die vorher zugrunde gelegte Bemerkung, wonach die klassischen Matrizen nur ein Streckenspektrum haben können, erlaubt eine Ausnahme (und keine weitere), nämlich den Fall, wo der Wertbereich der klassischen Funktion als Funktion der Zeit auf einen Punkt zusammenschrumpft, d. h. $H(t) \equiv C = \text{const}$ ist. Die klassische Matrix von C ist $\| C \delta_{ik} \| = C$ mal Einheitsmatrix, so daß C einen unendlichfachen Eigenwert darstellt und es keinen weiteren Eigenwert und auch kein Streckenspektrum gibt. Trotzdem ist (im Einklang damit, daß es sich um die klassische Matrix der quantelungslosen Mechanik handelt) auch jetzt jede unitäre Substitution eine ß-Substitution, da ja der Ausdruck $C \sum_1^\infty x_i \bar{x}_i$ unitär invariant ist. Die Bezugnahme auf den Übergang zu anderen Darstellungen bleibt ebenfalls in Kraft. Es verhält sich also alles ebenso wie früher (nur die Erwähnung des Polartetraeders ist hinfällig).

§ 5. Die Hermitesche Matrix $\mathfrak{J} = \| q_{n\,m} \|$, wobei n und m von 1 bis $+\infty$ laufen, heißt eine Jacobische Matrix, wenn

$$q_{n\,m} \gtreqless 0; \quad q_{n\,n+1} = \bar{q}_{n+1\,n} \neq 0; \quad q_{n\,m} = 0, \quad |n - m| > 1$$

gilt. Die zugehörige Hermitesche Form ist also

$$\sum_{n=1}^{\infty} (a_n x_n \bar{x}_n - b_n x_n \bar{x}_{n+1} - \bar{b}_n \bar{x}_n x_{n+1}),$$

wenn

$$a_n = q_{nn}; \quad b_n = -q_{n\,n+1}$$

gesetzt wird. In der mathematischen Literatur pflegt man außerdem vorauszusetzen, daß $q_{n\,n+1}$ reell, also (wegen $q_{n\,n+1} = \bar{q}_{n+1\,n}$) einfach $= q_{n+1\,n}$ ist. Doch ist diese Einschränkung überflüssig, da es nur darauf ankommt, daß

$$q_{n\,n+1}\, q_{n+1\,n} = |q_{n+1\,n}|^2 = |q_{n\,n+1}|^2 > 0$$

sein soll. Dem entspricht es, daß in den zu J assoziierten Kettenbruch

$$K(\lambda) = \cfrac{1}{a_1 - \lambda - \cfrac{|b_1|^2}{a_2 - \lambda - \cfrac{|b_2|^2}{a_3 - \lambda - \ddots}}}$$

durch dessen Näherungsbrüche die Abschnittsresolventen von J beherrscht werden können, nur diese Produkte $b_n \bar{b}_n = |b_n|^2$ eingehen. Die Annahme $a_n = q_{nn} \neq 0$ ist deshalb gemacht, damit $K(\lambda)$ nicht abbrechend (rational) sein möge. Hingegen ist, wie bereits notiert wurde, erlaubt, daß $a_n = q_{nn} = 0$ ist. Sind alle Diagonalelemente

$$q_{nn} = 0,$$

so wollen wir im besonderen von Sternschen Matrizen sprechen*, da sodann die Konvergenzverhältnisse von $K(\lambda)$ nach einer Bemerkung von J. Grommer** auf Grund der M. Sternschen Reihenkriterien (Größenordnungskriterien) beherrscht werden können***: für die Konvergenz von $K(\lambda)$ für alle nicht reelle λ ist notwendig und hinreichend die Divergenz der positiven Reihe

$$\sum_{n=1}^{\infty} Q_n, \quad \text{wo} \quad Q_n = \frac{1}{|q_{n\,n+1}|^2 Q_{n-1}} \quad \text{und} \quad Q_0 = 1$$

gesetzt ist. Das heißt, die $|q_{n\,n+1}|$ dürfen mit n nicht allzu stark anwachsen. Bei der Sternschen Matrix

$$q_{n\,m} = 0, \; |n-m| \neq 1; \quad |q_{n\,n+1}|^2 = (n+1)\Theta \quad \left(\Theta = \frac{h}{8\pi^2 \mu \nu_0}\right),$$

welche nach Heisenberg, Born und Jordan die Koordinatenmatrix des linearen Oszillators darstellt, ist diese Bedingung noch erfüllt. — Das Aussehen der Sternschen Matrizen ist geläufig: die Hauptdiagonale, die mit Nullen erfüllt ist, wird von der einen Seite her durch die Zahlen $q_{12}, q_{23}, q_{34}, \ldots$ und spiegelbildlich durch ihre Konjugierten flankiert, während alle übrigen Hauptlinien ebenfalls mit Nullen besetzt sind. Es ist ersichtlich und bekannt****, wie sich die Sternschen Matrizen bei

---

* Die Benennung „Stieltjessche Matrix" wäre nicht sinngemäß. Zwar hat jeder der Bedingung $q_{n\,n+1} = 0$ genügende assoziierte Kettenbruch einen korrespondierenden, doch wird dieser im allgemeinen nicht ein Stieltjesscher korrespondierender Kettenbruch sein, indem die zweiten Stieltjesschen Determinantenbedingungen nicht erfüllt zu sein brauchen. Dem entspricht es, daß ein Sternscher assoziierter Kettenbruch für komplexe λ divergieren kann, nicht aber ein Stieltjesscher.

** J. Grommer, Journ. f. Math. **144**, 114—116, insbes. S. 143—145, 1914.

*** M. Stern, ebenda **37**, 255—272, 1848, vgl. insbes. S. 271.

**** Vgl. z. B. M. Born und P. Jordan, ZS. f. Phys. **34**, 879, 1925.

Multiplikation verhalten. Es sollen nun die bekannten grundlegenden Sätze über Jacobische Matrizen aus unserem Gesichtspunkt zusammengestellt werden. Die physikalischen Betrachtungen nehmen wir erst im nächsten Paragraphen wieder auf.

Die Klasse der Jacobischen Matrizen ist (außer der trivialen Klasse der zyklischen Matrizen) die einzige, deren Theorie, dank der Untersuchungen von Toeplitz (l. c.), Grommer (l. c.), Hamburger* und Hellinger**, zurzeit ohne jede Konvergenzannahme (Beschränktheit u. dgl.) ziemlich vollständig beherrscht wird. Eine elegante Herleitung der letzteren Ergebnisse verdankt man T. Carleman***.

Grundlegend ist dabei der Hellinger-Toeplitzsche Satz****, nach welchem die Hermiteschen Matrizen von einfachem Spektrum mit Jacobischen Matrizen unitär äquivalent sind und umgekehrt. Das Spektrum heißt dabei *ein*fach, wenn kein diskreter Eigenwert mehrfach vorkommt und das Streckenspektrum (das, ebenso wie das Punktspektrum, auch fehlen darf) im Sinne der Hellingerschen Dissertation „nicht mehrfach bedeckt" ist. Allerdings ist eben in dieser Hellinger-Toeplitzschen Arbeit die Beschränktheitsvoraussetzung gemacht, doch können wir den Satz, wie aus seinem Beweise hervorgeht und auch die Verfasser andeuten, bei gehöriger Vorsicht (vgl. weiter unten) auch sonst in Anspruch nehmen, zumal unter Berücksichtigung des erwähnten finiten† Verhaltens bei Multiplikation.

Es bezeichne

$$\sum_{n=1}^{r} \sum_{m=1}^{r} R_{n\,m}^{(r)}(\lambda)\, \xi_n\, \bar{\xi}_m$$

die Resolvente des zu $\mathfrak{J}$ gehörigen r-ten Abschnittes

$$\sum_{1}^{r} \sum_{1}^{r} q_{n\,m}\, \xi_n\, \bar{\xi}_m$$

und

$$\sum_{n=1}^{r} \sum_{m=1}^{r} \sigma_{n\,m}^{(r)}(\mu)\, \xi_n\, \bar{\xi}_m$$

die zugehörige Spektralform, wobei der Spektralzeiger

$$\mu \qquad (-\infty < \mu < +\infty)$$

---

* H. Hamburger, Math. Ann. **81**, 235—319, 1920; **82**, 120—164, 168—187, 1921.

** E. Hellinger, ebenda **86**, 18—29, 1922.

*** T. Carleman, Sur les équations intégrales singulières à noyau réel et symétrique, Uppsala 1923, S. 189 ff.

**** E. Hellinger u. O. Toeplitz, Journ. f. Math. **144**, 212—238, 318, 1914.

† Vgl. die zitierten Arbeiten von O. Toeplitz.

nicht so wie bei Hilbert, sondern wie bei Heisenberg gewählt sein möge*. Ist $f_1(\mu)$, $f_2(\mu)$, $f_3(\mu)$ eine Funktionenfolge derart, daß $\lim f_r(\mu)$ an allen Stetigkeitsstellen dieser Grenzfunktion vorhanden ist und daß die Funktionen $f_r(\mu)$ gleichmäßig beschränkt und von gleichmäßig beschränkter Schwankung sind, so sagen wir einfach (im Anschluß an die Hellyschen Untersuchungen**), die Folge sei konvergent oder $\lim f_r(\mu)$ sei vorhanden. Das heißt, das Verhalten an den eventuellen Unstetigkeitsstellen der Grenzfunktion ist belanglos. Das Limeszeichen bezieht sich durchweg auf den Grenzübergang $r \to +\infty$. Die Funktionen $\sigma_{n\,m}^{(r)}(\mu)$ sind bekanntlich gleichmäßig beschränkt und von gleichmäßig beschränkter Schwankung. Unter λ verstehen wir eine beliebige nicht reelle Zahl und sagen, $\mathrm{K}(\lambda)$ sei konvergent, wenn die Konvergenz für alle nicht reellen λ stattfindet. Nach bekannten Sätzen hat man dann gewiß auch gleichmäßige Konvergenz in jedem komplexen Kreisbereiche. Aus später ersichtlichen Gründen wollen wir endlich sagen, die (nicht notwendig Jacobische) Matrix $\|q_{n\,m}\|$ sei statistisch sinnvoll, wenn $\lim \sigma_{n\,m}^{(r)}(\mu)$ für alle Wertepaare n, m existiert.

Setzen wir zunächst voraus, daß $\mathrm{K}(\lambda)$ konvergent ist. Dies besagt, daß $\lim R_{11}^{(r)}(\lambda)$ für alle λ existiert. Denn $R_{11}^{(r)}(\lambda)$ liefert, mit Rücksicht auf das endliche und rekursive Gleichungssystem, dessen reziproke Matrix in Anbetracht der Definition der $R_{n\,m}^{(r)}(\lambda)$ durch die $R_{n\,m}^{(r)}(\lambda)$ gegeben wird, eben den r-ten Näherungsbruch von $\mathrm{K}(\lambda)$ (das Vorzeichen ist unwesentlich). Es ist hierbei zu beachten, daß λ nicht reell ist, während die Nullstellen der Säkularpolynome des Hermiteschen Charakters zufolge reell ausfallen. Um feste Vorstellungen zu haben, dürfen wir die Realität von J vorübergehend voraussetzen. — Da $\lim R_{11}^{(r)}(\lambda)$ vorhanden ist, so ist mit Rücksicht auf die Auswahlsätze von Helly und Grommer*** und zufolge der in § 1 erwähnten Stieltjesschen Umkehrformel auch $\sigma_{11}(\mu) = \lim \sigma_{11}^{(r)}(\mu)$ vorhanden. Mit Rücksicht auf die grundlegende Relation****

$$d\,\sigma_{n\,m}^{(r)}(\mu) = \pi_n(\mu)\,\pi_m(\mu)\,d\,\sigma_{11}^{(r)}(\mu),$$

---

* Vgl. z. B. A. Wintner, Sitzungsber. d. sächs. Akad. d. Wiss. 1927, S. 145 bis 157. — Ich benutze die Gelegenheit, l. c. eine leicht ersichtliche (und später freilich nicht herangezogene) Ungenauigkeit richtigzustellen: am Schluß des vorletzten Abschnitts, l. c. S. 155, Zeile 7 von unten, ist nach „von $(^{00})$" offenbar der Vermerk „die durch eine feste Reziproke geliefert wird" nachzuholen.

** E. Helly, Wien. Ber. **121**, 283—290, 1912.

*** Vgl. H. Hamburger, l. c. S. 280—286.

**** Man beweist diese Formel nach T. Carleman [l. c. S. 193, Formel (274)] am einfachsten direkt, nämlich dadurch, daß man in die summatorische Definitionsgleichung der Spektralfunktion die Eigenlösungen einsetzt, d. h. indem man die

worunter das identische Bestehen von

$$\int_{\mu_1}^{\mu_2} d\,\sigma_{n\,m}^{(r)}(\mu) = \int_{\mu_1}^{\mu_2} \pi_n(\mu)\,\pi_m(\mu)\,d\,\sigma_{11}^{(r)}(\mu), \qquad \int_{\mu_1}^{\mu_2} = \int_{\mu_1+0}^{\mu_2-0}$$

für $\mu_1 < \mu_2$ gemeint ist, folgt daraus (nach dem Hellyschen Satz über gliedweise Stieltjessche Integration) die Existenz des Grenzwertes

$$\lim\,[\sigma_{n\,m}^{(r)}(\mu_2 - 0) - \sigma_{n\,m}^{(r)}(\mu_1 + 0)] \tag{0}$$

für alle Wertepaare μ_1, μ_2. Hierbei bezeichnet $\pi_n(\lambda)$ den n-ten Näherungsnenner von $K(\lambda)$. Im Hermiteschen Falle ist $\pi_n(\mu) \equiv \overline{\pi_n(\mu)}$, so daß oben $\pi_n \bar{\pi}_m$ anstatt $\pi_n \pi_m$ zu setzen ist; $\sigma_{11}^{(r)}$ bleibt reell.

Wir machen nun die weitere Annahme, die unendliche Matrix $\|q_{n\,m}\|$ sei halbbeschränkt. Darunter verstehe ich folgendes. Es gibt eine von r unabhängige, hinreichend große Schranke $\mathfrak{Q} \geqq 0$ derart, daß für alle Punkte der Mannigfaltigkeit $\sum_{n=1}^{r} \xi_n \bar{\xi}_n = 1$ entweder

$$\sum_{n=1}^{r} \sum_{m=1}^{r} q_{n\,m}\,\xi_n\,\bar{\xi}_m \leqq \mathfrak{Q}$$

gilt für alle r, oder aber

$$\sum_{n=1}^{r} \sum_{m=1}^{r} q_{n\,m}\,\xi_n\,\bar{\xi}_m \geqq -\mathfrak{Q}.$$

Sind insbesondere beide Bedingungen zugleich erfüllt, so ist die (nicht notwendig Jacobische) Matrix $\|q_{n\,m}\|$ im Hilbertschen Sinne beschränkt und umgekehrt. Bei den Jacobischen Matrizen, auf welche sich die Stieltjessche Theorie bezieht, ist im allgemeinen nur eine der beiden Bedingungen erfüllt, diese aber bereits mit $\mathfrak{Q} = 0$. Die wasserstoffähnlichen Energiespektren genügen weder der Hilbertschen Beschränktheitsbedingung, noch den Stieltjesschen Bedingungen des zumindest semidefiniten Charakters, wohl aber der diese beiden umfassenden Bedingung der Halbbeschränktheit, die ich l. c. aus methodischen Gründen nicht so wie hier, sondern unter Zugrundelegung der Lage der Abschnittsspektren einführen mußte. — Ist die Matrix $\|q_{n\,m}\|$ halbbeschränkt, so ist auf einer festen Halbgerade der μ-Gerade jedes $\sigma_{n\,m}^{(r)}(\mu)$ bei festem n und m unabhängig von r und μ (und übrigens entweder $\equiv 0$ oder $\equiv 1$), also ist auf dieser Halbgerade $\lim \sigma_{n\,m}^{(r)}(\mu)$ gewiß vorhanden. Mit Rücksicht auf die Existenz des Grenzwertes (0) existiert daher $\lim \sigma_{n\,m}^{(r)}(\mu)$ auch auf der anderen Halbgerade.

Spektralfunktionen wirklich herstellt. Der umgekehrte, sich im Rahmen der Hellingerschen Habilitationsschrift (Journ. f. Math. **136**, 210ff., 1909) bewegende Beweis folgt aus § 1 der zitierten Hellinger-Toeplitzschen Abhandlung.

Es gilt also das folgende Lemma: Ist die Jacobische Matrix halbbeschränkt, und ist außerdem der assoziierte Kettenbruch konvergent (für komplexe λ), so ist die Jacobische Matrix gewiß statistisch sinnvoll. — L. c. habe ich darüber hinaus bewiesen, daß hierbei die zweite Prämisse, welche die Existenz von $\lim R_{11}^{(\nu)}(\lambda)$ ausdrücklich fordert, überflüssig ist, da sie aus der Halbbeschränktheit schon folgt*, weiter, daß dies und auch das Lemma auch dann gilt, wenn es sich nicht um Jacobische halbbeschränkte Matrizen handelt. Doch werde ich hier das Lemma nur in der obigen primitiven Fassung benutzen.

An den assoziierten Kettenbruch knüpft sich das Hamburgersche Momentenproblem an. Dieses verlangt, eine nicht abnehmende Funktion $\varrho(\mu)$ zu finden, für welche

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mu^n \, d\varrho(\mu) = c_n, \qquad n = 0, 1, \ldots$$

gilt und die etwa noch die normierenden Nebenbedingungen

$$\varrho(-\infty) = 0, \quad \varrho(+\infty) = 1, \quad 2\varrho(\mu) \equiv \varrho(\mu + 0) + \varrho(\mu - 0)$$

befriedigt. Die vorgelegten Zahlen c_n sind die Koeffizienten der Potenzreihe, welcher $K(\lambda)$ „assoziiert" ist. Das Momentenproblem hat immer mindestens eine Lösung (sofern die c_n sich aus einem assoziierten Kettenbruch ableiten). Denn jede Grommersche Auswahlfolge aus der Folge $\sigma_{11}^{(1)}, \sigma_{11}^{(2)}, \sigma_{11}^{(3)}, \ldots$ liefert durch den Grenzübergang ein $\varrho(\mu)$. Die Lösung ist also höchstens dann eindeutig bestimmt, wenn jede Auswahlfolge

---

* Folglich sind die assoziierten Kettenbrüche mit einer halbbeschränkten Jacobischen Matrix im komplexen Gebiet konvergent. Die Matrix ist dann und nur dann halbbeschränkt, wenn alle Abschnittseigenwerte (d. h. hier die Nullstellen der Näherungsnenner) auf einer Halbgerade liegen, also etwa $> a > -\infty$ sind (so daß es sich um Integrale $\int_a^{+\infty}$ handelt, indem die Belegungen für $\mu \leqq a$ konstant sind). Dann liegt auch das Spektrum der unendlichen Matrix auf dieser Halbgeraden und umgekehrt (was weitaus nicht trivial ist). Im Falle $a \geqq 0$ ist die Konvergenz des assoziierten Kettenbruches nach der Stieltjesschen Theorie der korrespondierenden Kettenbrüche trivial. Herr Perron (Math. Ann. **74**, 548, 1914) hat die Konvergenz des assoziierten Kettenbruches im Falle $a < 0$ unter der Voraussetzung einer Abschätzung der Momente bewiesen, die auch für die Eindeutigkeit des Hamburgerschen Momentenproblems hinreicht. — Wir sehen, daß, wenn es sich nicht um das Bestimmtsein des Momentenproblems, sondern nur um die gleichmäßige Konvergenz des assoziierten Kettenbruches in komplexen Bereichen handelt, im Falle $a > -\infty$ jede Einschränkung der Größenordnung der Momente überflüssig ist.

Die Theorie der halbbeschränkten „klassischen Matrizen mit einem Freiheitsgrad" wird durch den Carathéodory-Toeplitzschen Gedankenkreis geliefert. Vgl. G. Herglotz, Leipziger Sitzungsber. 1911, S. 501—511.

denselben Grenzwert hat, d. h. wenn $\lim \sigma_{11}^{(r)}(\mu)$ existiert. Im besonderen Falle der Halbbeschränktheit und etwa unter ausdrücklicher Voraussetzung der Konvergenz des Kettenbruches können wir dies nach den oben bewiesenen auch so aussprechen*: Es gibt höchstens dann nur eine einzige Lösung $\varrho(\mu)$, wenn die Jacobische Matrix statistisch sinnvoll ist. Ist nun diese, im Falle der Halbbeschränktheit für die Eindeutigkeit gewiß notwendige Bedingung zugleich ein hinreichendes Kriterium? Die Antwort wäre bejahend, und zwar auch ohne die Annahme der Halbbeschränktheit, wenn ein naheliegender Satz** nicht falsch wäre. — Es ist wohl zu beachten, daß es an sich immer „Lösungen" geben kann, die sich durch die Betrachtung der Abschnitte nicht kundgeben und so außerhalb der Tragweite des principe des reduites liegen (nicht so, wie zufällig in besonderem Falle der Beschränktheit). Darauf zielt eben der Hamburgersche Begriff der vollständigen Konvergenz hin, indem dieser nicht nur auf die statitische Bestimmtheit, sondern gewissermaßen auch auf die statistische Stabilität der Matrix (gegenüber virtuellen spektralen Verteilungsstörungen) Bezug nimmt (vgl. Carleman, l. c. S. 68ff.; auf diesen Umstand hat mich freundlichst Herr Carleman aufmerksam gemacht).

Nach den zuletzt zitierten Untersuchungen von Hamburger und Hellinger hat das Momentenproblem dann und nur dann nur eine einzige Lösung $\varrho(\mu)$, wenn die Jacobische Matrix grenzpunkthaft*** ist, indem die zur unendlichen Matrix $\| \lambda \delta_{nm} - q_{nm} \|$ gehörigen homogenen Gleichungen, wobei λ nicht reell ist und $\| \delta_{nm} \|$ die Einheitsmatrix bezeichnet, keine, nicht aus lauter Nullen bestehende Lösung (Eigenlösung) mit absolut konvergenter Quadratsumme haben. Nun wären nach dem fraglichen naheliegenden Satz diese grenzpunkthaften Matrizen mit den statistisch sinnvollen identisch. Das oben bewiesene Lemma ergibt aber daraus, daß die halbbeschränkten Jacobischen Matrizen mit konvergentem assoziierten Kettenbruch nur zu eindeutig lösbaren Problemen gehören können — was bekanntlich**** bereits mit der Stieltjesschen

---

* Denn wir haben oben bewiesen, daß aus der Existenz von $\lim o_{11}^{(r)}(\mu)$ diejenige eines jeden $\lim o_{nm}^{(r)}(\mu)$ im Falle der Halbbeschränktheit gewiß folgt, sofern die Konvergenz des Kettenbruches etwa vorausgesetzt wird.

** Siehe den nächsten Absatz.

*** Bekanntlich ist diese, sich auf singuläre Randwertprobleme beziehende Weylsche Begriffsbildung mit Rücksicht auf die diesbezüglichen Weylschen Arbeiten auch für die Schrödingerschen Differentialgleichungen von Wichtigkeit.

**** Vgl. H. Hamburger, Math. ZS. **4**, 212—214, 1919, insbesondere die Fußnote auf S. 214.

Theorie im Widerspruch steht. Also kann eine Matrix sehr wohl grenzkreishaft (d. h. nicht grenzpunkthaft, oder, was dasselbe ist, statistisch labil) und trotzdem statistisch sinnvoll sein. — Den fraglichen Satz habe ich l. c. (in der Einleitung) irrtümlicherweise Herrn Carleman zugeschrieben, jedoch überhaupt nicht herangezogen.

§ 6. Es war in den § 1 bis 4 von unitären Substitutionen, Spektren u. dgl. einer Matrix die Rede. Es waren dabei immer die Hamiltonmatrizen gemeint. Aber auch die Matrizen q_0, q usw. haben Hauptachsen u. dgl., nur ist in den quantenmechanischen Vorschriften nicht gefordert, daß letztere Matrizen ebenfalls auf ihren Hauptachsen stehen. Die spektrale Zerlegung dieser Matrizen scheint vom statistischen Gesichtspunkt aus dennoch unumgänglich und übrigens auch in Anbetracht der Konvergenzschwierigkeiten wesentlich zu sein. Darauf kommen wir sogleich zurück. Zunächst muß man nur beachten, daß die Spektralmatrix $\| \sigma_{nm}^{(r)}(\mu) \|_{(r)}$ des r-ten Abschnitts $Q_{(r)} = \| q_{nm} \|_{(r)}$ der unendlichen Hermiteschen Matrix $Q = \| q_{nm} \|$ nach der Stieltjes-Hilbertschen (die mehrfachen Eigenwerte richtig, d. h. mit der entsprechenden Vielfachheit berücksichtigenden) Definition* eine statistische Verteilungsmatrix ist, indem $\| d\sigma_{nm}^{(r)}(\mu) \|_r$ die Verteilungsdichte angibt, bei deren Bildung die Eigenlösungen im Einklang mit der Weylschen Theorie festgelegt sind**. Es gilt die spektrale Zerlegung

$$q_{nm} = \int_{-\infty}^{+\infty} \mu \, d\sigma_{nm}^{(r)}(\mu),$$

wobei selbstverständlich n und $m \leqq r$ sind. Die Gesamtwahrscheinlichkeit ist die Gewißheit:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\sigma_{nm}^{(r)}(\mu) = \delta_{nm}.$$

Die „Wahrscheinlichkeitsmatrix" der s-ten Potenz von $Q_{(r)}$ ist

$$\| \mu^s \, d\sigma_{nm}^{(r)}(\mu) \|_{(r)},$$

so daß die sonst unübersichtliche Matrizenpotenzierung hinter dem Integralzeichen sich höchst einfach gestaltet, wenn man die Spektralmatrix kennt: aus

$$Q_{(r)} = \| \int_{-\infty}^{+\infty} \mu \, d\sigma_{nm}^{(r)}(\mu) \|_{(r)}$$

* Vgl. z. B. meine zitierte Note S. 150 ff.
** H. Weyl, ZS. f. Phys. **46**, 10 ff., 1927.

folgt

$$(Q_{(r)})^s = \| \int_{-\infty}^{+\infty} \mu^s \, d\, \sigma_{nm}^{(r)}(\mu) \|_{(r)}.$$

Man ersieht dies, ohne Benutzung der Resolventendarstellung *, direkt nach bekannten Sätzen über die Eigenlösungen und Eigenwerte von iterierten Matrizen (Borchardt).

Von den Potenzen des Spektralparameters μ kann man offenbar zu seinen Polynomen und hiervon zu „willkürlichen" Funktionen übergehen, indem man sie mit Polynomen approximiert. Man braucht dabei nicht einmal vorauszusetzen, daß die Funktion des Spektralparameters (oder, was mit Rücksicht auf die letzte Formel dasselbe ist, die Funktion der Matrix) nicht unendlich wird, nur soll sie nicht allzu stark unendlich werden und im Unendlichen hinreichend stark verschwinden. Bei jedem endlichen r ist die Behauptung selbstverständlich, da ja die $\sigma^{(r)}$ Treppenfunktionen sind. Wir denken uns daher zunächst, daß der Grenzübergang $r \to +\infty$ bereits ausgeführt worden ist (vgl. weiter unten). Damit haben wir u. a. auch die Schrödingersche Integraldarstellung der Übergangswahrscheinlichkeiten vor uns. Es gelten nämlich nach Hilbert und Hellinger die folgenden Sätze **: Ist $\varphi_1 \equiv 1, \varphi_2, \varphi_3, \ldots$ ein vollständiges, normiert orthogonales Funktionssystem mit der nicht abnehmenden Basisfunktion ϱ:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_i(\mu)\, \overline{\varphi}_k(\mu)\, d\varrho(\mu) = \delta_{ik},$$

und setzt man

$$q_{ik} = \int_{-\infty}^{+\infty} \mu\, d\sigma_{ik}(\mu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mu\, \varphi_i(\mu)\, \overline{\varphi}_k(\mu)\, d\varrho(\mu); \qquad d\sigma_{ik} = \varphi_i \overline{\varphi}_k\, d\varrho,$$

so ist $\| \sigma_{ik} \|$ die Spektralmatrix von $\| q_{ik} \|$. Die φ_i brauchen keine Polynome zu sein. Ist φ_i ein Polynom vom Grade $i-1$ (es ist $\varphi_1 \equiv 1$), so gilt, wie man sich leicht überzeugt, $q_{ik} = 0$ für $|i-k| > 1$, d. h. $\| q_{ik} \|$ ist dann eine Jacobische Matrix, und daher von einfachem Spektrum. Es stellt sich nun heraus, daß auch diejenigen Matrizen $\| q_{ik} \|$, bei welchen die φ_i keine Polynome sind, ebenfalls nur ein einfaches Spektrum haben können. Denn ist $\psi_1 = 1, \psi_2, \psi_3, \ldots$ ein

* F. Riesz, Gött. Nachr. 1910, S. 193, sowie sein bekanntes Buch.

** Auf Konvergenzfragen gehen wir dabei nicht ein. Sie sind im wesentlichen erledigt. — Wegen Literatur siehe insbesondere D. Hilbert, Gött. Nachr. 1906, S. 206 ff.; E. Hellinger, l. c. S. 61 ff.; O. Toeplitz, Math. Ann. **70**, 353, 1910.

anderes Funktionensystem mit derselben Basisfunktion ϱ und $\|r_{ik}\|$ die entsprechende Matrix:

$$r_{ik} = \int_{-\infty}^{+\infty} \mu\, \psi_i\, \bar{\psi}_k\, d\varrho, \quad \delta_{ik} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i\, \bar{\psi}_k\, d\varrho, \quad \psi_i = \psi_i(\mu), \quad \varrho = \varrho(\mu),$$

so sind die beiden Matrizen $\|q_{ik}\|$, $\|r_{ik}\|$ unitär äquivalent. Die unitäre Substitution, welche sie ineinander überführt, ist

$$S = \| \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_i(\mu)\, \bar{\psi}_k(\mu)\, d\varrho(\mu) \|$$

(bzw. umgekehrt). Dies gilt auch dann, wenn die beiden, ineinander zu transformierenden Matrizen durch eine und dieselbe willkürliche Funktion von sich selber ersetzt werden. Nur läßt sich dann, wenn etwa die Funktion nicht monoton ist, nicht mehr behaupten, daß die Matrizen von einfachem Spektrum sind; es ist vielmehr eine entsprechende Zerlegung notwendig.

Der eigentliche Zweck dieser Arbeit ist es, auf den Umstand hinzuweisen, daß die mathematische Literatur eben über diejenigen Matrizen, die für die Quantenmechanik in Betracht kommen, reichhaltige und ins einzelne gehende Ausführungen enthält, welche von physikalischer Seite her bisher nur zum Teil wiedergefunden und noch nicht ausgenutzt worden sind. Es sei hier noch eine Bemerkung von Toeplitz erwähnt, wonach die zu den φ_i gehörigen Matrizen $\|q_{ik}\|$ zu der „Multiplikationstabelle" der φ_i als Frobeniussche Gruppenmatrizen gehören, eine Bemerkung, die für die neuere Entwicklung der Quantenmechanik grundlegend zu sein scheint. — Man überzeugt sich leicht, daß im Falle einer Treppenfunktion sich alles imitieren läßt.

$Q_{(r)}$ hat nur eine Spektralmatrix. Wir haben jedoch den Grenzübergang $r \to +\infty$ vorzunehmen. Zumindest eine konvergente Teilfolge hat man dabei nach Helly gewiß. Genau eine jedoch nur dann, wenn $\lim \sigma_{nm}^{(r)}(\mu)$ in dem in § 5 festgesetzten Sinne vorhanden ist. Sonst streben die Verteilungen nicht einer bestimmten Grenzlage, sondern einer Mannigfaltigkeit von Grenzverteilungen zu, so daß die Grenzverteilung nicht eindeutig vorgeschrieben ist. Daher die oben eingeführte Bezeichnung: statistisch sinnvoll. Ich habe l. c. bewiesen, daß alle halbbeschränkten Matrizen (nicht nur die Jacobischen) statistisch sinnvoll sind. Aus der Toeplitzschen Theorie der Fourierreihen entnimmt man leicht, daß es statistisch sinnvolle Matrizen gibt, die nicht halbbeschränkt sind. Man betrachte z. B. die Laurentmatrix der Funktion,

die für $0 < t < \pi$ gleich $\log \frac{t}{\pi}$ und für $-\pi < t < 0$ gleich $-\log \frac{|t|}{\pi}$ ist. Freilich ist nicht jede Matrix statistisch sinnvoll. Denn ein assoziierter Kettenbruch kann mit Rücksicht auf das Stern-Grommersche Kriterium (§ 5) sehr wohl divergieren. Dann ist aber, mit Rücksicht auf das Grommersche Auswahlverfahren und zufolge des Stieltjesschen Umkehrtheorems, $\lim \sigma_{11}^{(r)}(\mu)$ nicht vorhanden. Es gibt also bereits Sternsche Matrizen, die nicht statistisch sinnvoll sind.

Wir wollen hier eine Bemerkung einschalten. Die klassische Matrix (Laurentmatrix), welche die klassische Schwingung $q(t) = \gamma_1 \sin \nu_0 t + \gamma_2 \sin \nu_0 t$ des linearen Oszillators darstellt, ist eine Sternsche Matrix (und übrigens die einzige Sternsche Matrix, die zugleich auch Laurentmatrix ist; wir sehen freilich bei dieser Sprachweise von dem Umstand ab, daß die Numerierung der klassischen Matrizen bei $-\infty$ anfängt). Dadurch war für Heisenberg* nahegelegt, daß die quantenmechanische Matrix q des linearen Oszillators eine Sternsche ist. Dies ist, wie erwähnt, nach Born und Jordan tatsächlich der Fall (sofern man die Zustände passend numeriert). Mit Rücksicht auf den rekursiven Charakter der Sternschen Matrizen und mit Beachtung der Phasenunbestimmtheit könnten wir übrigens annehmen, daß alle nicht verschwindenden q_{nm} (d. h. die $q_{n\,n+1}$) reell, ja positiv sind. In der Tat sind nur die Beträge $|q_{n\,n+1}|$ festgelegt. Doch ist die Realitätsannahme gewiß überflüssig. — Unter Ausschaltung der Konvergenzschwierigkeiten folgt nun aus dem Hellinger-Toeplitzschen Kriterium (§ 5), daß die Matrix Q des Heisenbergschen linearen Oszillators von einfachem Spektrum ist. Nun entstehen daraus die Q-Matrizen der übrigen Hamiltonschen Funktionen von einem Freiheitsgrad durch eine unitäre Substitution, welche die Vielfachheit invariant läßt. So wäre also zu schließen, daß die Matrizen der Übergangswahrscheinlichkeiten bei Problemen mit einem Freiheitsgrad von einfachem Spektrum sind**. Bei Problemen mit f Freiheitsgraden kann das System von f ungekoppelten harmonischen Resonatoren vom Ausgangsmodell dienen.

Wir haben bisher vorausgesetzt, daß für die in Betracht kommenden unendlichen Matrizen sich alles so verhält, wie bei denjenigen, die der Hilbertschen Bedingung der Beschränktheit genügen. Eine Spektralmatrix ist immer beschränkt, d. h. auch dann, wenn sie zu einer nicht

---

* Vgl. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **33**, 888, 1925.

** Vgl. hierzu auch O. Toeplitz, Gött. Nachr. 1910, S. 489 ff.

beschränkten Matrix gehört. Ebenso gibt es keine unitäre Transformation S, die nicht beschränkt wäre. Bezeichnet also Σ_μ die Spektralmatrix $\| \lim \sigma_{n\,m}^{(r)}(\mu) \|$ der statistisch sinnvollen, jedoch nicht notwendig beschränkten Hermiteschen Matrix A, so kann das Produkt $S\Sigma_\mu S^{-1}$ eindeutig gebildet werden, während das Produkt SAS^{-1} im allgemeinen sinnlos ist, indem die unendliche Reihe, welche das (n, m)-te Element von SAS^{-1} liefern sollte, divergiert (im Falle der Beschränktheit ist sie sogar absolut konvergent, also eindeutig). Es liegt also nahe, das Hauptachsenproblem nicht an A, sondern an Σ_μ zu knüpfen, und in Anbetracht dessen, daß A und seine Spektralmatrix Σ_μ sich im Sinne der Abschnitte sowie etwa im Falle der Beschränktheit gewiß kogredient transformieren, das Problem hinter das Integralzeichen zu verlegen. Dies ist tatsächlich möglich: man kann die Zerlegung $\alpha = \mathfrak{A} + \mathfrak{B}$ (S. 680) bei statistisch sinnvollen Formen α auf Grund der Verteilung der Wahrscheinlichkeitsdichten von α auf die Spektralmatrizen der beiden, zu $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ gehörigen Spektralmatrizen in eine Weise fordern, daß die zugehörige additive Zerlegung der Spektralmatrix von A — sofern diese Zerlegung überhaupt möglich ist — etwa im Falle der Beschränktheit einer eigentlichen Zerlegung $\alpha = \mathfrak{A} + \mathfrak{B}$ gleichkommt. Man kann ferner im Einklang mit der in § 3 gegebenen integralen Definition, jedoch ebenfalls nur auf Grund der Spektralmatrizen erklären, wann A (d. h. also eigentlich die Funktionenmatrix Σ_μ) auf den Hauptachsen steht, und das Problem ist, die so rein statistisch erklärte Hauptachsenlage von Σ_μ durch eine unitäre Substitution S zu erreichen. Die Transformierte $S\Sigma_\mu S^{-1}$ kann, wie erwähnt, für alle Fälle gebildet werden. L. c. habe ich für eine ziemlich umfassende Klasse von Matrizen A gezeigt, daß die verteilungsmäßige Zerlegung und die Hauptachsenlage erreicht, d. h. das Hauptachsenproblem gelöst werden kann. (Wie ich inzwischen bemerkt habe, kann dies, nach Heranziehung und Anpassung der Hellinger-Carlemanschen Untersuchungen, für alle, hier überhaupt in Betracht kommende Matrizen bewiesen werden.) Daselbst findet man auch die vorgeschlagene statistische Definition der Hauptachsenlage. Die Konvergenzschwierigkeiten sind damit, da sie — zumindest soweit man von der Gruppeneigenschaft absieht* — nur durch die uneigentliche Integration $\int_{-\infty}^{+\infty}$ bedingt werden, zunächst ausgeschaltet. Will man auch zu den Inte-

* Zusatz bei der Korrektur (24. Juni 1928). Herr J. v. Neumann macht mich freundlichst darauf aufmerksam, daß dieser Vorbehalt gewiß wesentlich ist, wenn man alle mittleren Substitutionen zuläßt. Bei einer nicht beschränkten

gralen übergehen, so kann man die allgemeinen Untersuchungen von Carleman heranziehen, um so mehr, da es sich meistens wohl um finite Matrizen handeln wird. — Es ist, wie gesagt, jede Spektralmatrix und jede unitäre Matrix (auf Grund der Schwarzschen Ungleichung) beschränkt. Dem entspricht es, daß die Untersuchungen von Hellinger über Systeme orthogonaler Differentialformen* ebenfalls keiner weiteren Konvergenzannahme bedürfen. — Allerdings will ich nicht behaupten, daß damit für den Mathematiker alles abgetan ist. Doch werden sich, soweit ich sehe, auch die den Physiker weniger angehenden Lücken restlos ausfüllen lassen.

Den l. c. vorgeschlagenen Übergang von der Matrix zur Spektralmatrix hat gleichzeitig damit H. Weyl** vorgenommen, indem er auf die neuesten Untersuchungen über die Laplace-Fouriersche Transformation Bezug nimmt. Der Unterschied zwischen den beiden Ansätzen ist nämlich nicht inhaltlich, sondern besteht nur darin, daß Weyl — indem er das zugehörige Differentialsystem betrachtet — eine Transformation L^{-1} vornimmt, wobei L die Laplacesche Transformation bezeichnet***. Dem Fourierschen Umkehrungstheorem entspricht so das Stieltjessche, dem Multiplikationstheorem der Matrizenexponentiellen U (bzw. der Matrizensinus und Matrizenkosinus) bei mir ein streckenspektrales Analogon des hyperelliptischen Abelschen Additionstheorems (im Sinne der Vorlesungen von Jacobi über Dynamik) usf.

Matrix ist nämlich nicht nur das Abschnittsspektrum, sondern, wie Herr v. Neumann gefunden hat, auch das Grenzspektrum (d. h. das eigentliche Spektrum) nicht unitär invariant, sodaß also bei nicht beschränkten Matrizen nicht jede unitäre Substitution invariant zulässig ist. Vgl. übrigens die Schlußbemerkungen in § 4.

* E. Hellinger, Diss. Göttingen 1907, S. 51—59.

** H. Weyl, ZS. f. Phys. **46**, 26, 34, 1927.

*** Vgl. A. Wintner, Ann. d. Phys. **81**, 577 ff., 1926.

Zur Herleitung der Feldgleichungen in der allgemeinen Relativitätstheorie.

(Beiträge zur zweiten Mitteilung*.)

Von **Heinrich Mandel** in Leningrad (Petersburg).

(Eingegangen am 15. Mai 1928.)

Die invariante Theorie der $(\underset{1}{X} - \underset{4}{X})$-Pseudoprojektion wird vollendet. — Damit ist eine invariante Darstellung auch der Bewegungsgleichungen eines geladenen Massenpunktes im R_5 ermöglicht. — Es wird dabei versucht, einige Schwierigkeiten der klassischen Mikromechanik mit den geometrischen Eigenschaften des R_5, die dem elektromagnetischen Felde entsprechen, zu verbinden.

1. Zur Tensoranalysis in der Pseudoprojektion. Es ist uns in der zweiten Mitteilung** nicht gelungen, den Begriff der „kovarianten Ableitung in bezug auf die Kongruenzen $\underset{1}{X^i}$ bis $\underset{m}{X^{i\alpha}}$ zu formulieren. Nun können wir ihn folgendermaßen kovariant in V_n einführen.

Den Ausdruck

$$\overset{(m)}{\triangle}_i A_k = g^{i\varkappa}_{ik} \nabla_i g^{\lambda}_{\varkappa} A_\lambda = g^{i\varkappa}_{ik} (\nabla_i A_\varkappa - A^\lambda \underset{\tau}{X_\lambda} \nabla_i \underset{\tau}{X_\varkappa}) \tag{1}$$

bezeichnen wir als kovariante Ableitung in einer V_n eines Vektors A^i in bezug auf die Kongruenzen $\underset{1}{X^i}$ bis $\underset{m}{X^i}$ $(m < n)$.

Dementsprechend hat man für Tensoren höheren Ranges z. B.

$$\begin{aligned}\overset{(m)}{\triangle}_i A_{kl} &= g^{i\varkappa\lambda}_{ikl} \nabla_i g^{\mu\nu}_{\varkappa\lambda} A_{\mu\nu} \\ &= g^{i\varkappa\lambda}_{ikl} (\nabla_i A_{\varkappa\lambda} - \underset{\tau}{X^\mu} A_{\mu\lambda} \nabla_i \underset{\tau}{X_\varkappa} - \underset{\tau}{X^\nu} A_{\varkappa\nu} \nabla_i \underset{\tau}{X_\lambda}).\end{aligned} \tag{2}$$

---

* ZS. f. Phys. **45**, 285, 1927, hier als l. c. zitiert.

Berichtigungen zur zweiten Mitteilung: Gleichung (31) hinzuzufügen: „für i oder $k = 1 \ldots m$“; S. 291 in der Zeile 14 zu lesen: „ein physikalischer Raum“; Gl. (48) zu lesen: „$\nabla_i \underset{5}{X_k} = -\nabla_k \underset{5}{X_i} = \frac{1}{2}(\partial_i \underset{5}{X_k} - \partial_k \underset{5}{X_i}) = \mathfrak{M}_{ki}$; S. 294: die letzte Zeile ist vollständig zu streichen; S. 295, Zeile 7, zu lesen: „stellen“ statt „stellt“; Gleichung (84) zu lesen: „$m = \frac{1}{2}\int \mathfrak{P}^2 \, dS^\alpha$; Gleichung (86) zu lesen: $d\,\underset{5}{X^i} = 6\,B^i{}_{\cdot\,\mu\nu}\,\underset{5}{X^\mu}\,dx^\nu$; S. 303, Zeile 3 zu lesen: „Wellenfunktion“ statt „Phase“; S. 304, in der Gleichung (87) suchte ich die Bezeichnungen von V. Fock beizubehalten, also bedeutet dort $\mathfrak{M}_{ik}$ unseren doppelten Feldtensor (48); S. 306, Zeile 8, zu lesen: „Integral des Betrages $6\,\Xi^2$, entsprechend dem Trivektor“.

** l. c. S. 287.

Auf diese Weise erhält man auch

$$\Delta^2 \Psi = \nabla^2 \Psi - \underset{\tau}{X^\mu}\,\underset{\tau}{X^\nu}\,\nabla_\mu \nabla_\nu \Psi - g^{\lambda\mu}(\nabla_\lambda \underset{\tau}{X_\mu})\,\underset{\tau}{X^\nu}\,\nabla_\nu \Psi \;^*. \quad (3)$$

Falls die Kongruenzen $\underset{1}{X^i}$ bis $\underset{m}{X^i}$ V_m-bildend sind, geht (1) im A-Koordinatensystem in die Definition (10) l. c. S. 287 über.

Mit den Formeln (1) und (2) für Δ_1 können wir die Überlegungen des § 4 l. c. S. 289 (Herleitung der Gaußschen Gleichungen für eine V_m in V_n) auch ohne weiteres auf eine invariante Form bringen.

Die Beziehungen zwischen $\underset{\varrho}{X_m}(\Delta_i \Delta_k - \Delta_k \Delta_i)\,\underset{\varrho}{X_l}$ und $\underset{\alpha}{X_m}(\nabla_i \nabla_k - \nabla_k \nabla_i)\,\underset{\alpha}{X_l}$ können ferner für den Fall, daß die Kongruenzen $\underset{1}{X^i}$ bis $\underset{m}{X^i}$ nicht V_m-bildend sind, verallgemeinert werden. Es gilt:

$$\begin{aligned}\underset{\varrho}{X_m}(\Delta_i \Delta_k - \Delta_k \Delta_i)\,\underset{\varrho}{X_l} &= g^{\iota\varkappa\lambda\mu}_{iklm}\Big(R_{\iota\varkappa\lambda\mu} + \underset{\varrho}{X_\mu}\,\underset{\tau}{X^\nu}(\nabla_\nu \underset{\varrho}{X_\lambda})(\nabla_\varkappa \underset{\tau}{X_\iota} - \nabla_\iota \underset{\tau}{X_\varkappa}) \\ &\quad + (\nabla_\iota \underset{\tau}{X_\lambda})\,\nabla_\varkappa \underset{\tau}{X_\mu} - (\nabla_\iota \underset{\tau}{X_\mu})\,\nabla_\varkappa \underset{\tau}{X_\lambda}\Big). \quad (4)\end{aligned}$$

2. Zur Definition des Z-Koordinatensystems**. Immer, wenn die Kongruenzen $\underset{e}{X^i}$, $e = m+1$ bis n, V_{n-m}-bildend sind, kann das Z-Koordinatensystem eingeführt werden, indem man die ∞^m V_{n-m} als Koordinaten-V_{n-m} wählt, und es gelten in solch einem Koordinatensystem die Gleichnngen (30a), (30b) und (31) der zweiten Mitteilung.

Im Falle eines R_5 mit der Zylindrizitätsbedingung (48) l. c. hat man im Z-System:

$$\Delta_k A^i = (\partial_k - \underset{5}{X_k}\,\underset{5}{X^5}\,\partial_5)\,A^i + \left\{\begin{matrix} k\nu \\ i \end{matrix}\right\}_g A^\nu, \quad (5)$$

wobei

$$\left\{\begin{matrix} kl \\ i \end{matrix}\right\}_g = \tfrac{1}{2} g^{i\nu}[\partial_k g_{l\nu} + \partial_l g_{\nu k} - \partial_\nu g_{kl}]$$

und ferner:

$$d x^\mu\,\Delta_\mu A^i = d A^i + \left\{\begin{matrix} \mu\nu \\ i \end{matrix}\right\}_g A^\nu\, d x^\mu, \quad (6)$$

$$d A^i = \sum_{\mu=1}^{5} d x^\mu\,\partial_\mu A^i. \quad (7)$$

Nimmt man dabei für den Vektor A^i die Bedingung

$$\partial_5 A^i = 0 \quad (8)$$

---

* Im folgenden unterdrücken wir den Index (m) beim Operator $\overset{(m)}{\Delta}$.

** l. c. S. 289.

an, so stellt (6) eine vierdimensionale Riemannsche Übertragung in der $(X_1 - X_4)$-Pseudoprojektion dar, mit g_{ik} als Fundamentaltensor.

Falls für einen Vektor A^i statt (8) die invariante Bedingung

$$X^\mu \nabla_\mu A^i = 0 \tag{9}$$

vorausgesetzt wird, erhält man aus (6) im Z-Koordinatensystem bei der Nebenbedingung $\gamma_{55} = 1$ die vierdimensionale Übertragung (95) l. c.

3. Zu den Invarianzeigenschaften der physikalischen Gesetze. Wir forderten*, daß die physikalischen Gleichungen in allen einander entsprechenden Z-Koordinatensystemen stets dieselbe Form behalten. Diese Invarianzforderung ist entschieden allgemeiner als die von O. Klein und V. Fock herrührende Forderung der Invarianz gegenüber den sogenannten x^5-Transformationen; es sind nämlich alle Transformationen von der Form

$$\left.\begin{aligned} &\text{a)} \quad \bar{x}^5 = \bar{x}^5(x^1 \dots x^5) \\ &\text{b)} \quad \bar{x}^i = \bar{x}^i(x^1 \dots x^4) \qquad i = 1 \cdots 4 \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

gestattet.

Zwischen den Z-Koordinatensystemen unterscheiden wir solche, die der Nebenbedingung

$$\gamma_{i5} = X_5 = X^5 = 1 \tag{11}$$

genügen. Im folgenden bezeichnen wir solche als $\mathring{Z}$-Koordinatensysteme. Die Nebenbedingung (11) bleibt bei den „x^5-Transformationen" invariant, nicht aber bei den Transformationen (10).

Bei den Transformationen (10) bleiben allerdings die Komponenten des Tensors γ_{ik} ($i, k = 1 \dots 5$) nicht mehr von der fünften Koordinate unabhängig**. Dagegen sind aber alle Feldgrößen, welche ganz in der $(X_1 - X_4)$-Pseudoprojektion liegen und deswegen unmittelbare physikalische Bedeutung haben (wie g_{ik}, $\mathfrak{M}_{ik}$), bei der Transformation (10a) invariant, und bleiben also in jedem Z-Koordinatensystem von x^5 unabhängig.

Wir wollen nun das Beispiel einer Anwendung der Transformationen (10) anführen. Man betrachte die Gesamtheit der einander parallelen geodätischen Linien X^i_5 im Elementarfeld eines einzig existierenden Elektrons, welches durch das geometrische Schema der S. 301 l. c. charakterisiert wurde.

---

* l. c. S. 290.

** Vgl. dazu O. Klein, ZS. f. Phys. **46**, 195, 1927.

Bei der Fortpflanzung längs jeder dieser Linien $\underset{5}{X}^i$ dreht sich im Z-Koordinatensystem der zu $\underset{5}{X}^i$ senkrechte Einheitsvektor $\underset{4}{X}^i$ in der $(\underset{1}{X} - \underset{4}{X})$-Ebene:

$$\underset{5}{X}^\mu \nabla_\mu \underset{4}{X}^i = \underset{5}{X}^\mu (\partial_\mu \underset{4}{X}^i + \left\{ {\mu\nu \atop i} \right\} \underset{4}{X}^\nu) = - \underset{5}{X}^\mu \nabla^i \underset{4}{X}_\mu = \underset{4}{X}^\mu \nabla^i \underset{5}{X}_\mu. \quad (12)$$

Im Z-System, wegen

$$\underset{4}{X}^\mu \nabla_\mu \underset{5}{X}^i = \left\{ {5\nu \atop i} \right\} \underset{5}{X}^5 \underset{4}{X}^\nu, \qquad i = 1 \ldots 4 \quad (13)$$

erhält man also:

$$\partial_5 \underset{4}{X}^i = - 2 \left\{ {5\nu \atop i} \right\} \underset{4}{X}^\nu = 2 \mathfrak{M}_\nu{}^i \underset{4}{X}^\nu \underset{5}{X}_5, \qquad i = 1 \ldots 4. \quad (14)$$

Setzt man hier $\underset{5}{X}_5 = 1$, so ist die Drehungsgeschwindigkeit in der Richtung x^5 der Feldstärke $\mathfrak{M}_{\mu\nu} \underset{4}{X}^\mu \underset{1}{X}^\nu = \mathfrak{P}_0$ proportional.

Man erhält eine von $x^1 \ldots x^4$ unabhängige Drehungsgeschwindigkeit (aber keine geodätische „Wellenflächen“ gleicher Phase), wenn man in (14) die Komponente $\underset{5}{X}_5$ proportional der Größe $\mathfrak{P}_0^{-1}$ setzt, was mit Hilfe der Transformationen (10) folgendermaßen bequem erreicht werden kann.

Wir setzen z. B.:

$$\left.\begin{aligned} &\text{a) } \bar{x}^5 = \varepsilon^{-1} \mathfrak{P}_0 (x^1 \ldots x^4)\, e^{\varepsilon x^5} = \varepsilon^{-1} \mathfrak{P}, \quad \varepsilon \text{ etwa } = \frac{2\pi i}{h}, \\ &\text{b) } \bar{x}^i = x^i, \quad i = 1 \ldots 4. \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

Bedeutet hier $\mathfrak{P}_0$ bzw. $\mathfrak{P}$ eine komplexe Größe, so bringt dies gar keine Schwierigkeiten hinzu, denn alle physikalischen Feldgrößen, d. h. die Komponenten der ganz in der $(\underset{1}{X} - \underset{4}{X})$-Pseudoprojektion liegenden Vektoren bleiben bei der Transformation (15) stets reell. Es folgen aus (15) für den Einheitsvektor $\underset{5}{X}^i$ die Formeln:

$$\overline{\underset{5}{X}}^5 = \mathfrak{P}, \quad \overline{\underset{5}{X}}_5 = \mathfrak{P}^{-1}, \quad \overline{\underset{5}{X}}_i = \underset{5}{X}_i - \varepsilon^{-1} \partial_i \lg \mathfrak{P}, \quad i = 1 \ldots 4. \quad (16)$$

4. Zur invarianten Darstellung der Bewegungsgleichungen eines geladenen Massenpunktes*. Der Begriff des geladenen Massenpunktes in der fünfdimensionalen Relativitätsdynamik entspricht dem des Massenpunktes der vierdimensionalen und wird auch in derselben Weise gebildet.

---

* Das folgende bezieht sich auf § 6, l. c. S. 303.

Wenn überall in einem fünfdimensionalen Bereich der Energietensor

$$T_{ik} = R_{ik} - \tfrac{1}{2} R \gamma_{ik} \tag{17}$$

sich in der Form

$$T_{ik} = \sigma Y_i Y_k \tag{18}$$

schreiben läßt (also ein vierdimensionales Nullgebiet und eine eindeutig bestimmte Hauptrichtung Y^i hat), so entspricht dieses Tensorfeld der sogenannten „inkohärenten" Ladungs-Massenströmung. Y^i bedeutet hier den Einheitsvektor der Fünfergeschwindigkeit, σ den Skalar der Fünfermassendichte.

In dem Falle (18) genügt die Massendichte $\sigma = T_{\mu\nu} Y^\mu Y^\nu$ dem Erhaltungssatz

$$\nabla_\mu \sigma Y^\mu = 0 = \sigma \nabla_\mu Y^\mu + Y^\mu \nabla_\mu \sigma. \tag{19}$$

Die Linien Y^i sind dann notwendigerweise geodätisch:

$$\sigma Y^\mu \nabla_\mu Y^i = 0. \tag{20}$$

Nun fügt man eine weitere Bedingung (Starrheitsbedingung)

$$\nabla_\mu Y^\mu = 0 \tag{21}$$

hinzu und erhält somit in unserem Bereich eine „Weltröhre" des sich bewegenden starren Teilchens.

Durch einen Integrationsprozeß, wobei in (20) die Massendichte σ durch die Gesamt-Fünfermasse μ ersetzt wird, gelangt man zu den Bewegungsgleichungen des Teilchens. Zu integrieren ist dabei über das dreidimensionale Ruhvolumen des Teilchens, das auf der $(\underset{5}{X} - Y)$-Ebene senkrecht steht. Wir wollen annehmen, daß so ein Bereich S_3 wirklich existiert, insofern man „quasistationäre Bewegung" des geladenen Massenpunktes, d. h. schwache äußerere Felder, betrachtet.

Die $(\underset{1}{X} - \underset{4}{X})$-Pseudoprojektion des Vektors Y^i ist:

$$g^i_\nu Y^\nu = Y^i - Y^\nu \underset{5}{X}_\nu \underset{5}{X^i} = Y^i - \frac{e}{\mu} \underset{5}{X^i}. \tag{22}$$

Den Einheits-Fünfervektor der Vierergeschwindigkeit bezeichnen wir mit Z^i:

$$Z^i = \frac{\mu}{m} Y^i - \frac{e}{m} \underset{5}{X^i}. \tag{23}$$

Hier bedeutet $m = \mu \sqrt{1 + \left(\frac{e}{\mu}\right)^2}$ den Skalar der Vierermasse (Ruhmasse im gewöhnlichen Sinne), e die Ladung des Massenpunktes.

Stellt Y^i eine geodätische Linie im R_5 dar. so ändert sich $\underset{5}{X_\nu} Y^\nu = \frac{e}{\mu}\left(\text{und folglich auch } \frac{e}{m}\right)$ längs dieser Linie nicht. Dies beweist man am kürzesten wie folgt: Es ist

$$Y^\mu \nabla_\mu (\underset{5}{X_\nu} Y^\nu) = Y^\nu Y^\mu \nabla_\mu \underset{5}{X_\nu} + \underset{5}{X^\nu} Y^\mu \nabla_\mu Y_\nu = 0. \tag{24}$$

Nach (20) und (24) erhält man:

$$Z^\nu \triangle_\nu Z^i = g^i_\iota \left(\frac{\mu}{m} Y^\nu - \frac{e}{m} \underset{5}{X^\nu}\right) \nabla_\nu \left(\frac{\mu}{m} Y^\iota - \frac{e}{m} \underset{5}{X^\iota}\right)$$

$$= \frac{e}{m} Z^\nu \nabla^i \underset{5}{X_\nu} - \frac{e}{m} g^i_\iota \underset{5}{X^\nu} \nabla_\nu \frac{\mu}{m} Y^\iota. \tag{25}$$

Da die Hauptgebiete des Energietensors nach (17) mit denen des Tensors R_{ik} zusammenfallen, stellt Y^i wegen (18) eine eindeutig bestimmte Hauptkongruenz des R_5 dar.

Daraus folgt* mit Rücksicht auf (48) l. c.

$$Y^\mu \nabla_\mu \underset{5}{X^i} = \underset{5}{X^\mu} \nabla_\mu Y^i. \tag{26}$$

Aus (26) erhält man:

$$\underset{5}{X^\mu} \nabla_\mu (\underset{5}{X_\nu} Y^\nu) = \underset{5}{X^\nu}\, \underset{5}{X^\mu} \nabla_\mu Y_\nu + Y^\nu \underset{5}{X^\mu} \nabla_\mu \underset{5}{X_\nu} = 0. \tag{27}$$

Ferner haben wir im Z-Koordinatensystem

$$Y^\mu \nabla_\mu \underset{5}{X^i} = \left\{ {5\,\nu \atop i} \right\} Y^\nu \underset{5}{X^5}, \qquad i = 1 \ldots 4 \tag{28}$$

und

$$\underset{5}{X^\mu} \nabla_\mu Y^i = \underset{5}{X^5} \partial_5 Y + \left\{ {5\,\nu \atop i} \right\} Y^\nu \underset{5}{X^5}, \tag{29}$$

so daß (26) gleichbedeutend ist mit

$$\partial_5 Y^i = 0, \qquad i = 1 \ldots 4. \tag{30}$$

Die Bewegungsgleichungen (25) erhalten somit endlich die gesuchte, im R_5 kovariante Form

$$Z^\mu \triangle_\mu Z^i = 2 \frac{e}{m} \mathfrak{M}_\nu^{\cdot i} Z^\nu, \tag{31}$$

wobei im Z-Koordinatensystem hier $\triangle_k Z^i$ wegen (30) die Bedeutung einer kovarianten Ableitung der Vierergeschwindigkeit in einem vierdimensionalen Riemannschen Raume mit g_{ik} als Fundamentaltensor hat.

5. Zur Frage nach den Grundgleichungen der Mechanik eines geladenen Massenpunktes. Aus (23) erhält man den Fünferimpuls in der bekannten Form:

$$p_i = \mu Y_i = m Z_i + e \underset{5}{X_i}. \tag{32}$$

* Vgl. G. Ricci, Lincei Rend. (5) **14** [2], 491, 1905.

Die fünfdimensionale Wirkung ist

$$S = \int p_\nu \, dx^\nu = \mu \int Y_\nu \, dx^\nu = \mu \int \frac{1}{ds_Y} \gamma_{\mu\nu} \, dx^\mu \, dx^\nu = \mu \int ds_Y. \quad (33)$$

Hierbei erscheint die fünfte Variable immer als von den ersten vier separiert. Deswegen liegt es nahe, die klassische „Hauptquantelung" auf die fünfdimensionale Wirkungsgröße (33) zu übertragen:

$$\oint ds_Y = n\,h. \quad (34)$$

Ändert man die Anfangskoordinaten unseres Massenpunktes im R_5 bei geodätisch-konstanter [im Sinne der Gleichung (21)] Richtung Y^i und Masse μ (und bildet man dementsprechend eine Kongruenz Y^i), so findet man, daß es im allgemeinen nicht möglich ist, ein der Vorschrift (33) entsprechendes Skalarfeld S (die Wirkungsfunktion) einzuführen*.

Nur wenn alle Komponenten von $\nabla_i Y_k$ verschwinden, d. h. wenn Y^i eine divergenzfreie V_4-normale geodätische Hauptkongruenz darstellt oder als solche angenommen werden darf (was vor allen Dingen gerade auf die Vernachlässigung des elektromagnetischen Feldes hinauskommt), existieren wohl die geodätischen Hyperflächen der de Broglieschen Wellen im R_5.

Es liegt daher nahe, das Versagen der klassischen, d. h. der sogenannten Strahlenmechanik bei starken intraatomaren Feldern gerade mit dieser Nichtexistenz der Wirkungsfunktion im R_5 in Zusammenhang zu bringen.

Nach der Schrödingerschen Theorie müßten wir nun einen Weg suchen, der in unserem Falle an Stelle der (*HP*), der Strahlenmechanik, zu einer Wellengleichung führen könnte.

Wir sahen (S. 700), wie man zur Vorstellung einer dem Elementarfelde eines Elektrons entsprechenden de Broglieschen „Welle" nahegeführt wird; deren Wellenfunktion ist dort durch die Komponenten des zu X^i senkrechten Vektors X^i dargestellt.

Es muß daher der Versuch gemacht werden, dieselben Größen X^i als Wellenfunktionen ψ^i der Wellenmechanik zu deuten.

Man unterdrückt wieder das eigene elektromagnetische Feld des Elektrons und betrachtet unsere geladenen Teilchen, deren Energietensor fünfdimensional die Form $T_{ik} = \sigma\, Y_i\, Y_k$ hatte. Die Richtungen X^i

* Wir können nämlich annehmen, daß bis auf das eigene Feld des Teilchens der R_5 dann mit dem verallgemeinerten Konfigurationsraum zusammenfällt.

und X^i haben wir naturgemäß in diesem Falle durch die Richtungen Y^i und $\overset{4}{\overset{\bullet}{Y}}{}^i$ * zu ersetzen. Ebenso wie der Vektor Y^i muß hier auch $\overset{\bullet}{Y}{}^i$ den Killingschen Gleichungen (82) l. c. genügen. Die Richtung $\overset{\bullet}{Y}{}^i$ liegt im vierdimensionalen Nullgebiet des R_5, und deswegen braucht im Z-System die Bedingung (30) für $\overset{\bullet}{Y}{}^i$ nicht befriedigt zu sein.

Aus dem Gesagten folgt** für $\overset{\bullet}{Y}{}^i$ die Schwingungsgleichung:

$$\nabla^2 \overset{\bullet}{Y}{}^i = \lambda \overset{\bullet}{Y}{}^i, \tag{35}$$

wobei die Dichte

$$\lambda = R_{\mu\nu} \overset{\bullet}{Y}{}^\mu \overset{\bullet}{Y}{}^\nu \tag{36}$$

ist.

Die Schrödingersche Gleichung für einen geladenen Massenpunkt in kovarianter (im R_5) Form und bis auf unbedeutende Gravitationsglieder (g_{ik}-Klammern) genau lautet***

$$\Delta^2 \overset{\bullet}{Y}{}^i + m^2 \overset{\bullet}{Y}{}^i = 0. \tag{37}$$

Die Rechnung ergibt aber auf der linken Seite von (35) beim Übergang vom Operator ∇^2 zum Operator Δ^2 noch elektromagnetische Zusatzglieder, die von der vektoriellen Natur von $\overset{\bullet}{Y}{}^i$ stammen. Es ist uns auch bisher nicht gelungen, diese Glieder mit der bekannten wellenmechanischen Theorie des „Magnetelektrons" in eine völlig befriedigende Übereinstimmng zu bringen.

Auch auf der rechten Seite von (35) bleibt es unverständlich, wie nach einem Integrationsprozeß der dort erforderliche Faktor $2e^2 - \mu^2$ herauskommen könnte.

Deswegen scheint es uns leider nicht möglich, die Gleichung (35) so einfach als Schrödingersche Gleichung für einen geladenen Massenpunkt zu deuten.

---

* Vgl. l. c. S. 303.

** Vgl. l. c., Herleitung der Gleichung (56a).

*** Vgl. dazu L. de Broglie, Journ. de phys. 8, 65, 1927, dessen Gleichung allerdings in einer etwas anderen Form erscheint.

Die Elimination des Dopplereffekts bei spektroskopischen Feinstrukturen und exakte Bestimmung der Komponenten.

Von **Gustav Doetsch** in Stuttgart.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Mai 1928.)

Durch den infolge der Wärmebewegung der Moleküle auftretenden Dopplereffekt wird jede Spektrallinie verbreitert, die Intensitätskurve zeigt das Bild der Gaußschen Fehlerfunktion. Nahe zusammenliegende Spektrallinien, z. B. in den Feinstrukturen, überlagern sich daher, und man kann aus der aufgenommenen Intensitätskurve wegen der dadurch bedingten Verschiebung der Maxima nicht die genauen Schwingungszahlen der Komponenten entnehmen, ja sogar häufig nicht einmal deren Anzahl feststellen, da mehrere Maxima zu einem verschmelzen können (§ 1). Es werden zwei Methoden zur exakten Bestimmung der Komponenten, d. h. zur Zerlegung einer gegebenen Funktion in Gaußsche Fehlerkurven angegeben (§ 2 und 3) und an Intensitätsmessungen der H_α-Linie von Oldenberg und Hansen erprobt. Dabei wird die von Hansen aus seinen Messungen qualitativ erschlossene und von Sommerfeld und Unsöld für ihre Theorie ausgenutzte Tatsache, daß H_α aus mindestens drei Komponenten besteht, exakt nachgewiesen.

§ 1. Der Einfluß des Dopplereffekts auf die Intensität der Spektrallinien.

Bei der Messung von Spektrallinien, insbesondere von Feinstrukturkomponenten, tritt eine eigentümliche Schwierigkeit auf: Die einzelnen Linien sind verwaschen, und eng beieinander liegende Linien überlagern sich infolgedessen. Die Verwaschenheit rührt, abgesehen von einigen Ursachen*, die sich nur geringfügig auswirken (wie die Strahlungsdämpfung) oder nur in besonderen Fällen in stärkerem Ausmaß vorhanden sind (wie der Starkeffekt), hauptsächlich von der Wärmebewegung der emittierenden Atome her. Aus dieser Bewegung resultiert ein Dopplereffekt**, und zwar wird, da im leuchtenden Gase sowohl auf den Beobachter zu- als auch von ihm wegfliegende Atome vorkommen, die Spektrallinie nach beiden Seiten verbreitert, d. h. es entsteht statt der ideal scharfen Linie ein ganzes Kontinuum von Linien, die sich sowohl nach der roten als nach der violetten Seite um den Ort der scharfen Linie gruppieren. Die Theorie dieses durch die Atombewegung erzeugten

* Vgl. z. B. J. Holtsmark und B. Trumpy, ZS. f. Phys. **31**, 803, 1925.

** A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. 3. Aufl. Braunschweig 1922, S. 589.

Dopplereffekts wurde zuerst von Lord Rayleigh* bei Gelegenheit eines anderen Problems entwickelt. Bedeutet x die Schwingungszahl, speziell x_0 die der ideal scharfen Linie (natürliche Schwingungszahl der Linie), $J(x)$ die Intensität, speziell $\bar{J}$ die (an der Stelle x_0) auftretende Maximalintensität und c die Lichtgeschwindigkeit, so ist die Intensität in der auseinandergezogenen Spektrallinie gegeben durch

$$J(x) = \bar{J}\, e^{-\beta c^2 \frac{(x-x_0)^2}{x_0^2}}, \tag{1}$$

wobei die Konstante β mit der mittleren (resultierenden) Geschwindigkeit v_0 der Atome** so zusammenhängt:

$$\beta = \frac{4}{\pi v_0^2}.$$

Die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung ergibt für v_0 den Wert

$$v_0 = 2\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}},$$

wo k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur und m das Atomgewicht des Gases ist. Wir erhalten also

$$J(x) = \bar{J}\, e^{-\frac{mc^2}{2kTx_0^2}(x-x_0)^2} \tag{2}$$

Hierin können wir noch $\bar{J}$ durch die Gesamtintensität der Linie

$$J_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} J(x)\, dx$$

ausdrücken. Da

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-az^2}\, dz = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

und mithin

$$J_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{J}\, e^{-\frac{mc^2}{2kTx_0^2}(x-x_0)^2}\, dx = \frac{x_0}{c}\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}\,\bar{J}$$

ist, so folgt

$$J(x) = J_0 \frac{c}{x_0}\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\, e^{-\frac{mc^2}{2kTx_0^2}(x-x_0)^2}$$

---

* Lord Rayleigh, On the limit to interference when light is radiated from moving molecules. Phil. Mag. (5) **27**, 298, 1889.

** v_0 ist das Mittel des absoluten Betrages der Geschwindigkeit und darf nicht mit der Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat verwechselt werden.

oder, wenn wir zur Abkürzung

$$\frac{k x_0^2}{2 m c^2} = \varkappa \tag{3}$$

setzen:

$$J(x) = \frac{J_0}{2\sqrt{\pi k T}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4\varkappa T}}. \tag{4}$$

Die Intensitätsverteilung in der Spektrallinie folgt also der Glockenkurve, wie sie beim Gaußschen Fehlergesetz auftritt. Die Linie ist um so stärker verbreitert, je kleiner das Atomgewicht und je höher die Temperatur des leuchtenden Gases ist, was mit den Beobachtungen übereinstimmt.

Dem Spektroskopiker geht es, abgesehen von der Intensität J_0, hauptsächlich um die Bestimmung der natürlichen Frequenz x_0. Hat man es nur mit einer einzigen Linie (Singulett) zu tun, so ist x_0 sehr leicht der Beobachtung zu entnehmen: x_0 ist der Ort des Intensitätsmaximums. Ebenso ist es — praktisch gesprochen —, wenn mehrere Linien zugleich beobachtet werden, die so weit auseinanderliegen, daß die Ausläufer der einen kaum noch die andere beeinflussen, d. h. wenn in der Nähe des Maximums der einen Glockenkurve die zu addierenden Ordinaten der anderen schon sehr klein sind. Eine Schwierigkeit tritt erst ein, wenn die betreffenden Linien sehr nahe zusammenliegen, wie es bei den Feinstrukturkomponenten einer Linie der Fall ist, wo die nach der klassischen Theorie zusammenfallenden Linien gleicher Quantensumme relativistisch in Dubletts, Tripletts, usw. aufgespalten sind, die nur mit den feinsten spektroskopischen Mitteln nachgewiesen werden können. Hier sind die gegenseitigen Störungen so groß, daß die Maxima der beobachteten Intensitätskurve keineswegs mehr mit den natürlichen Frequenzen, d. h. mit den Maxima der einzelnen Glockenkurven zusammenfallen. Liegt z. B. ein Dublett vor, dessen Komponenten wir durch die Indizes 1, 2 unterscheiden wollen, so ist der Wert von $\varkappa$ für beide nahezu derselbe* und die Intensitätsverteilung ist gegeben durch

$$J(x) = \frac{1}{2\sqrt{\pi \varkappa T}} \left(J_1 e^{-\frac{(x-x_1)^2}{4\varkappa T}} + J_2 e^{-\frac{(x-x_2)^2}{4\varkappa T}} \right).$$

---

* Es ist

$$\varkappa_1 = \frac{k}{2m}\left(\frac{x_1}{c}\right)^2, \quad \varkappa_2 = \frac{k}{2m}\left(\frac{x_2}{c}\right)^2, \quad \text{also} \quad \varkappa_2 = \varkappa_1 \frac{\left(\frac{x_2}{c}\right)^2}{\left(\frac{x_1}{c}\right)^2}.$$

x/c ist die Wellenzahl der Linie, sie beträgt z. B. für die rote Wasserstofflinie H_α etwa 15 200, während bei derselben Linie die Differenz der Wellenzahlen für ihre

Die Extremwerte von J liegen da, wo

$$\frac{dJ}{dx} = -\frac{1}{4\varkappa T\sqrt{\pi\varkappa T}}\left(J_1(x-x_1)\,e^{-\frac{(x-x_1)^2}{4\varkappa T}} + J_2(x-x_2)\,e^{-\frac{(x-x_2)^2}{4\varkappa T}}\right)$$

verschwindet, d. h. wo die Gleichung erfüllt ist:

$$\frac{J_1(x-x_1)}{J_2(x-x_2)} = -e^{\frac{(x-x_1)^2}{4\varkappa T}-\frac{(x-x_2)^2}{4\varkappa T}}. \tag{5}$$

Da die rechte Seite wesentlich negativ und J_1/J_2 positiv ist, so müssen $x-x_1$ und $x-x_2$ entgegengesetzte Vorzeichen haben, die in Frage kommenden x liegen daher zwischen x_1 und x_2. Die Maxima der Glockenkurven sind also zusammengerückt. Es kann sogar, wenn x_1 und x_2 sehr nahe beisammenliegen, vorkommen, daß die zwei Maxima zu einem verschmelzen, so daß man aus der Kurve nicht einmal auf die Anzahl der Komponenten schließen kann*.

Da in einer Reihe von neueren Untersuchungen, auf die ich in § 4 noch zurückkomme, sehr viel darauf ankommt, aus der gemessenen Intensitätsverteilung die wahren Orte der Linien und die Anzahl der wirklich vorhandenen Komponenten genau zu bestimmen, was in diesen Arbeiten immer nur versuchsweise ausgeführt worden ist, so scheint es von Wichtigkeit, die Trennung der überlagerten Glockenkurven exakt vorzunehmen. Ich werde im folgenden zwei Methoden angeben, von denen ich die eine als die direkte, die andere als die indirekte Methode bezeichnen will. Die erstere liefert die Frequenzen $x_1, \ldots$ und die Intensitäten $J_1, \ldots$ durch eine Rechnung unmittelbar, erfordert für die praktische Ausführung jedoch, daß man einen Anhalt über die Anzahl der Komponenten hat und über sehr genaue Intensitätsmessungen verfügt. Mit der zweiten Methode kommt man den wahren Werten der $x_1, \ldots$ und $J_1, \ldots$ nur beliebig nahe, die Trennung der Komponenten erfolgt aber selbsttätig, ohne eine

---

Dublettkomponenten kleiner als 0,4 ist. Der Faktor $\left(\frac{x_2}{c}\right)^2 : \left(\frac{x_1}{c}\right)^2$ ist demnach etwa $15200{,}4^2 : 15200^2$, also praktisch gleich 1. Der Ersatz von $\varkappa_2$ durch $\varkappa_1$ läuft darauf hinaus, daß man statt bei der Temperatur T bei $\frac{\varkappa_2}{\varkappa_1}T$ beobachtet; der hierbei auftretende Unterschied ist praktisch bedeutungslos.

* Die Gleichung (5) verlangt, die Hyperbel $\frac{J_1(x-x_1)}{J_2(x-x_2)}$ mit der Exponentialkurve $-e^{\frac{(x-x_1)^2}{4\varkappa T}-\frac{(x-x_2)^2}{4\varkappa T}} = -e^{-\frac{(x_2-x_1)^2}{4\varkappa T}}\,e^{\frac{x_2-x_1}{2\varkappa T}(x-x_1)}$ zu schneiden. An Hand einer Skizze überzeugt man sich leicht, daß, wenn x_2-x_1 groß ist und daher die Exponentialkurve sehr steil abfällt, drei Schnittpunkte zustande kommen, im entgegengesetzten Falle aber nur ein einziger.

Voraussetzung über die Anzahl, auch ist die Methode bei der heutzutage noch sehr begrenzten Genauigkeit der spektroskopischen Intensitätsmessungen noch gut verwendbar (siehe die durchgeführten Analysen in § 4).

§ 2. Direkte Methode.
Zerlegung einer Funktion in Gaußsche Fehlerkurven.

Vorgelegt sei eine Funktion, wie sie durch die Intensität in einem Spektrum geliefert wird, von der man also weiß, daß sie die Gestalt

$$y = f(x) = \sum_{\lambda=1}^{n} a_\lambda \, e^{-\frac{(x-x_\lambda)^2}{\alpha^2}} \tag{6}$$

hat*. Gesucht sind die $2n+1$ Konstanten a_λ, x_λ und α. Diese Aufgabe könnte man lösen, indem man $2n+1$ zusammengehörige Wertepaare x, y der gegebenen Kurve entnimmt und diese jeweils in die Kurvengleichung einsetzt, wodurch man $2n+1$ Gleichungen für $2n+1$ Unbekannte erhält, die aber transzendent und daher praktisch nicht lösbar sind. Wir werden nun dieses transzendente Problem durch eine Operation, die in das Gebiet der linearen Funktionaltransformationen gehört, algebraisieren, d. h. auf leicht zu behandelnde algebraische Gleichungen reduzieren**.

Wir bilden die Momente von f, d. h. die Zahlen

$$M_\nu = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\, x^\nu \, dx \qquad (\nu = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots).$$

Es ist

$$M_\nu = \sum_{\lambda=1}^{n} a_\lambda \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(x-x_\lambda)^2}{\alpha^2}} x^\nu \, dx$$

---

* Wir nehmen an, wie das unserem physikalischen Problem entspricht, daß f nur aus endlich vielen Fehlerkurven aufgebaut ist. Unter gewissen Konvergenzvoraussetzungen könnte man auch unendlich viele Komponenten zulassen. α nehmen wir für alle Glieder als gleich an, da in der Spektroskopie, wie wir sahen (vgl. Anmerkung *, S. 707), die Unterschiede so gering sind, daß man sie rechnerisch gar nicht berücksichtigen kann. Die im folgenden auseinandergesetzte Methode läßt sich jedoch auch für den Fall variierender α durchführen, allerdings wird sie dann erheblich komplizierter.

** Es sei hier auf ein Analogon hingewiesen, nämlich auf die Methode, nach der F. Bernstein die Zerlegung einer Funktion in ihre periodischen, nicht-harmonischen Teilschwingungen durchgeführt hat (Über die numerische Ermittlung verborgener Periodizitäten, ZS. f. angew. Math. u. Mech. 7, 421, 1927). Auch hier gelingt die Algebraisierung durch Anwendung einer Funktionaloperation (einer anderen, als der bei uns vorkommenden).

oder, indem wir

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(x-x_\lambda)^2}{\alpha^2}} x^\nu \, dx = m_\nu^{(\lambda)}$$

setzen:

$$M_\nu = \sum_{\lambda=1}^{n} a_\lambda \, m_\nu^{(\lambda)}.$$

Durch die Substitution $\frac{x - x_\lambda}{\alpha} = z$ ergibt sich:

$$m_\nu^{(\lambda)} = \alpha \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2} (\alpha z + x_\lambda)^\nu \, dz = \sum_{k=0}^{\nu} \binom{\nu}{k} \alpha^{k+1} x_\lambda^{\nu-k} \, \mu_k \tag{7}$$

mit

$$\mu_k = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2} z^k \, dz.$$

Also ist

$$\begin{aligned} M_\nu &= \sum_{\lambda=1}^{n} a_\lambda \sum_{k=0}^{\nu} \binom{\nu}{k} \alpha^{k+1} x_\lambda^{\nu-k} \mu_k \\ &= \sum_{k=0}^{\nu} \binom{\nu}{k} \alpha^{k+1} \mu_k \sum_{\lambda=1}^{n} a_\lambda x_\lambda^{\nu-k}. \end{aligned} \tag{8}$$

Die Zahlen M_ν kann man durch Integrationen an der gegebenen Kurve $f(x)$ finden, die μ_k sind bekannte Konstante, also erhält man für $\nu = 0, 1, 2, \ldots$ eine Schar von Gleichungen, die linear in den Aggregaten $\sum_{\lambda=1}^{n} a_\lambda x_\lambda^{\nu-k}$ sind und explizit folgendermaßen aussehen:

$$\left.\begin{aligned} M_0 &= \alpha \mu_0 (a_1 + \cdots + a_n), \\ M_1 &= \alpha \mu_0 (a_1 x_1 + \cdots + a_n x_n) + \alpha^2 \mu_1 (a_1 + \cdots), \\ M_2 &= \alpha \mu_0 (a_1 x_1^2 + \cdots + a_n x_n^2) + 2 \alpha^2 \mu_1 (a_1 x_1 + \cdots) \\ &\quad + \alpha^3 \mu_2 (a_1 + \cdots), \\ M_3 &= \alpha \mu_0 (a_1 x_1^3 + \cdots + a_n x_n^3) + 3 \alpha^2 \mu_1 (a_1 x_1^2 + \cdots) \\ &\quad + 3 \alpha^3 \mu_2 (a_1 x_1 + \cdots) + \alpha^4 \mu_3 (a_1 + \cdots), \\ M_4 &= \alpha \mu_0 (a_1 x_1^4 + \cdots + a_n x_n^4) + 4 \alpha^2 \mu_1 (a_1 x_1^3 + \cdots) \\ &\quad + 6 \alpha^3 \mu_2 (a_1 x_1^2 + \cdots) + 4 \alpha^4 \mu_3 (a_1 x_1 + \cdots) \\ &\quad + \alpha^5 \mu_4 (a_1 + \cdots), \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Für die μ_k wollen wir zunächst noch ihre numerischen Werte einsetzen. Für ungerades k ist offenbar $\mu_k = 0$; für gerades $k > 0$ erhält man durch partielle Integration:

$$\mu_k = \left[-e^{-z^2} \frac{z^{k-1}}{2} \right]_{-\infty}^{+\infty} + \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2} \frac{k-1}{2} z^{k-2} \, dz = \frac{k-1}{2} \mu_{k-2}$$

also

$$\mu_k = \left(\frac{1}{2}\right)^{k/2} (k-1)(k-3) \ldots 3 \cdot 1 \cdot \mu_0 \qquad (k = 2, 4, \ldots), \quad (10)$$

während

$$\mu_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2} \, dz = \sqrt{\pi}$$

ist. — Da das Gleichungssystem (9) in den Aggregaten $\sum_{\lambda=1}^{n} a_\lambda x_\lambda^{\nu-k}$ rekursiv ist, so kann man diese leicht ausrechnen und erhält:

$$\left.\begin{aligned}
a_1 + \cdots + a_n &= \frac{M_0}{\sqrt{\pi}\,\alpha} && \equiv \varphi_0(\alpha), \\
a_1 x_1 + \cdots + a_n x_n &= \frac{M_1}{\sqrt{\pi}\,\alpha} && \equiv \varphi_1(\alpha), \\
a_1 x_1^2 + \cdots + a_n x_n^2 &= \frac{M_2}{\sqrt{\pi}\,\alpha} - \frac{M_0 \alpha}{2\sqrt{\pi}} && \equiv \varphi_2(\alpha), \\
a_1 x_1^3 + \cdots + a_n x_n^3 &= \frac{M_3}{\sqrt{\pi}\,\alpha} - \frac{3 M_1 \alpha}{2\sqrt{\pi}} && \equiv \varphi_3(\alpha), \\
a_1 x_1^4 + \cdots + a_n x_n^4 &= \frac{M_4}{\sqrt{\pi}\,\alpha} - \frac{3 M_2 \alpha}{\sqrt{\pi}} - \frac{3 M_0 \alpha^3}{\sqrt{\pi}} && \equiv \varphi_4(\alpha), \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{aligned}\right\} \quad (11)$$

Die zur Abkürzung eingeführten Funktionen $\varphi_\nu(\alpha)$ sind rational. Nun ist unser Problem vollkommen algebraisiert, denn um die Unbekannten a_λ, x_λ, α zu berechnen, braucht man nur $2n+1$ der hingeschriebenen algebraischen Gleichungen aufzulösen; welche, ist im Prinzip gleichgültig, man wird aber natürlich im allgemeinen die $2n+1$ ersten nehmen. Unter gewissen Umständen kann es allerdings praktisch sein, solche Gleichungen auszuwählen, die nur von Momenten M_ν mit ungeradem Index abhängen, da bei deren Berechnung, wenn der Nullpunkt mitten zwischen den x_λ liegt, die von den größeren $|x|$ gelieferten Beiträge rechts und links vom Nullpunkt bei positivem $f(x)$ sich etwa aufheben und daher die in den Anwendungen gerade dort meist großen Ungenauigkeiten nicht so sehr ins Gewicht fallen wie bei den M_ν mit geradem Index. Man muß überhaupt bedenken,

daß, wenn auch $f(x)$ rechts und links von dem Intervall, wo die x_λ liegen, rasch sehr klein wird, doch die in den Integralen M_ν auftretenden Faktoren x^ν mit wachsendem ν sehr groß werden und daher kleine Ungenauigkeiten in f schon sehr große Fehler in den höheren M_ν bedingen. Die Methode findet in der Praxis ihre Grenze daran, daß man nicht beliebig viele Momente berechnen darf, sondern immer nur so viele, als sich mit der Genauigkeit der gegebenen Kurve verträgt, was in jedem Einzelfall abzuschätzen ist.

Was die Auflösung der Gleichungen (11) angeht, so kann man diese in den Anwendungen dadurch außerordentlich vereinfachen, daß man die Unbekannte α vorab auf anderem Wege bestimmt. Betrachtet man bei einer einzelnen Glockenkurve $a_\lambda e^{-\frac{(x-x_\lambda)^2}{\alpha^2}}$ die Stelle $\bar{x}$, wo der Wert auf den r-ten Teil des Maximums gesunken ist (für $r = 2$ z. B. ist $2|\bar{x} - x_\lambda|$ die „Halbwertbreite"), so gilt:

$$a_\lambda e^{-\frac{(\bar{x}-x_\lambda)^2}{\alpha^2}} = \frac{a_\lambda}{r},$$

und es ist also

$$\alpha^2 = \frac{(\bar{x} - x_\lambda)^2}{\lg \operatorname{nat} r}. \tag{12}$$

Begibt man sich bei der Kurve $f(x)$ zu dem am weitesten rechts oder links liegenden Wellenberg, so hat man es praktisch, wenigstens an dessen Außenseite, mit nur einer Glockenkurve zu tun, da der Einfluß der übrigen schon ganz gering geworden ist. Man wird daher α nach obiger Formel rechts und links und vielleicht noch für mehrere Werte von r (etwa $r = 2, 3, 4$) berechnen und hieraus einen Mittelwert nehmen, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß x_λ nicht mit dem Maximum der Intensitätskurve zusammenfällt, sondern bei einem Dublett (in unseren Anwendungen handelt es sich meist um Dubletts oder wenigstens um Feinstrukturen mit zwei ganz überwiegenden Komponenten) weiter außen liegt.

Nimmt man nunmehr α als bekannt an und benutzt die $2n$ ersten Gleichungen des Systems (11) zur Bestimmung der $2n$ Unbekannten $a_1, \ldots, a_n; x_1, \ldots, x_n$, so hat man:

$$\left.\begin{aligned} a_1 + \cdots + a_n &= \varphi_0, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ a_1 x_1^n + \cdots + a_n x_n^n &= \varphi_n, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ a_1 x_1^{2n-1} + \cdots + a_n x_n^{2n-1} &= \varphi_{2n-1}. \end{aligned}\right\} \tag{11*}$$

Dieses System von äußerst übersichtlicher und eleganter Bauart tritt (mit anderen rechten Seiten) z. B. auch bei dem bekannten Gaußschen Verfahren der Approximation eines Integrals auf†. Am einfachsten löst man die Gleichungen (11*) folgendermaßen: Man setzt

$$h(x) = (x - x_1)(x - x_2) \cdots (x - x_n) = c_0 + c_1 x + \cdots + c_{n-1} x^{n-1} + x^n;$$

dann sind die x_λ die Wurzeln der Gleichung n-ten Grades $h(x) = 0$, d. h. es ist $h(x_\lambda) = 0$ für $\lambda = 1, 2, \ldots, n$. Multiplizieren wir daher die $n + 1$ ersten Gleichungen von (12) der Reihe nach mit $c_0, c_1, \ldots, c_{n-1}, 1$ und addieren, so ergibt sich:

$$0 = c_0 \varphi_0 + c_1 \varphi_1 + \cdots + \varphi_n.$$

Machen wir dasselbe mit der 2-ten bis n + 2-ten Gleichung, so erhalten wir:

$$0 = c_0 \varphi_1 + c_1 \varphi_2 + \cdots + \varphi_{n+1}.$$

Fährt man so fort, so erhält man insgesamt folgendes System von n linearen Gleichungen für die n Unbekannten $c_0, \ldots, c_{n-1}$:

$$\left.\begin{aligned}
\varphi_0 c_0 &+ \varphi_1 c_1 + \cdots + \varphi_{n-1} c_{n-1} &&= -\varphi_n,\\
\varphi_1 c_0 &+ \varphi_2 c_1 + \cdots + \varphi_n \quad c_{n-1} &&= -\varphi_{n+1},\\
&\cdots\cdots\cdots

lassen. So besteht z. B. H_α auf den ersten Anschein aus einem Dublett, während die neueren Theorien ein Quintett verlangen (vgl. § 4). Theoretisch steht nichts im Wege, hypothetisch eine größere Zahl von Komponenten anzusetzen, als unbedingt nötig, wobei das Verschwinden einiger a_λ von selbst darauf hindeuten würde, daß gewisse Komponenten gar nicht existieren. In der Praxis scheitert das, worauf schon hingewiesen wurde, daran, daß wegen der Ungenauigkeit der gegebenen Kurve nur wenige M_ν zuverlässig berechnet werden können und man infolgedessen über eine kleine Zahl von Komponenten nicht hinausgehen kann.

§ 3. Indirekte Methode.
Reduktion unserer Aufgabe auf ein Problem der Wärmeleitung.

In § 1 wurde bemerkt, daß jede Komponente einer Spektrallinie durch den Dopplereffekt um so mehr verbreitert wird, je höher die absolute Temperatur des leuchtenden Gases ist. Umgekehrt kommt man den ideal scharfen Linien um so näher, je tiefer man die Temperatur herunterdrückt, z. B. durch Einbetten der Geisslerröhre in Wasser oder sogar in flüssige Luft. Je schmaler die Intensitätskurven der Komponenten sind, um so weniger werden sie sich gegenseitig stören, da dann fast keine Superposition stattfindet, und um so genauer erscheinen die Maxima an den richtigen Orten der idealen Linien. Statt nun aber die Komponenten durch Herabdrücken der Temperatur in die Nähe des absoluten Nullpunktes auf experimentellem Wege zu isolieren (was natürlich seine Grenzen hat und auf große Schwierigkeiten stößt), kann man dasselbe auch auf rein mathematischem Wege erreichen. Es besteht nämlich die Möglichkeit, aus der einmal bekannten Gestalt der Intensitätskurve bei irgend einer Temperatur ihre Form für jede niedrigere Temperatur zu berechnen, worauf zuerst Sommerfeld mündlich anläßlich eines Vortrages von Oldenberg aufmerksam gemacht hat. Die Funktion, die die Intensitätskurve wiedergibt:

$$J(x) = \sum_{\lambda=1}^{n} \frac{J_\lambda}{2\sqrt{\pi \varkappa T}} e^{-\frac{(x-x_\lambda)^2}{4\varkappa T}}, \tag{14}$$

wo J_λ die Gesamtintensität der einzelnen Komponente bedeutet, genügt nämlich der partiellen Differentialgleichung

$$\frac{\partial J}{\partial T} = \varkappa \frac{\partial^2 J}{\partial x^2}, \tag{15}$$

der bekannten Gleichung der linearen Wärmeleitung, und stellt, wenn man x als Abstand vom Nullpunkt auf dem linearen Wärmeleiter und T

als Zeit deutet, die Temperaturverteilung in einem beiderseits sich ins Unendliche erstreckenden Stab von der Wärmeleitfähigkeit $\varkappa$ dar, an den zur Zeit $T = 0$ Wärmepole von den Intensitäten J_i in den Stellen x_i angesetzt worden sind. Unser Problem, aus der bei einer gewissen Temperatur aufgenommenen Intensitätskurve auf die Intensität bei niedrigerer Temperatur zu schließen, läßt sich also auch einkleiden in die Frage nach der „Rückwärtsverfolgung" einer Temperaturverteilung, d. h. in die Aufgabe, aus der Temperaturverteilung eines Stabes zu einer gewissen Zeit auf seine Zustände zu früheren Zeiten zurückzuschließen. Nun kann man ja bekanntlich die Temperatur $J(x, T)$ eines beiderseits unendlich langen Stabes zur Zeit T durch seine Temperatur $J(x, T_0)$ zu einer früheren Zeit T_0 in der Form ausdrücken:

$$J(x, T) = \frac{1}{2\sqrt{\pi \varkappa (T - T_0)}} \int_{-\infty}^{+\infty} J(\xi, T_0)\, e^{-\frac{(\xi - x)^2}{4\varkappa (T - T_0)}}\, d\xi. \qquad (16)$$

Wie kann man nun umgekehrt aus einer späteren Temperaturverteilung die frühere bestimmen? Dieser Aufgabe hat sich 1922 auf Veranlassung von Sommerfeld Nikhilranjan Sen* unterzogen, doch ist einerseits seine Lösung vom theoretischen Gesichtspunkt aus nicht allgemein, andererseits stößt ihre praktische Durchführung auf große Schwierigkeiten. Sen geht folgendermaßen vor: Naheliegend wäre es, den Ausdruck (16), der für $T > T_0$ gilt, auch für $T < T_0$ zu verwenden. Da er dann aber offensichtlich im allgemeinen divergiert, so entwickelt Sen $J(\xi, T_0)$ in eine Taylorreihe nach Potenzen von $\xi - x$:

$$J(\xi, T_0) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{\nu!} \frac{\partial^\nu J(x, T_0)}{\partial x^\nu} (\xi - x)^\nu,$$

integriert gliedweise und erhält die Reihe:

$$J(x, T) = J(x, T_0) + \frac{\varkappa (T - T_0)}{1!} \frac{\partial^2 J(x, T_0)}{\partial x^2} + \frac{\varkappa^2 (T - T_0)^2}{2!} \frac{\partial^4 J(x, T_0)}{\partial x^4} + \cdots, \qquad (17)$$

der man auch unmittelbar ansieht, daß sie der Gleichung (15) genügt und für $T = T_0$ in $J(x, T_0)$ übergeht, und von der Sen ohne nähere Untersuchung behauptet, daß sie im Gegensatz zu dem Integral (16) auch für $T < T_0$ brauchbar sei. Um die Reihe (17) anzusetzen, muß man die

* N. Sen, Über den Einfluß des Dopplereffekts auf spektroskopische Feinstrukturen und seine Elimination. Phys. ZS. **23**, 397, 1922.

Ableitungen $\frac{\partial^{2\nu} J(x, T_0)}{\partial x^{2\nu}}$ der gegebenen Funktion $J(x, T_0)$ berechnen, und zu diesem Zwecke approximiert Sen diese zunächst durch eine ganze rationale Funktion, deren Differentialquotienten von einer Stelle an sämtlich verschwinden, wodurch die Reihe (17) zum Abbrechen kommt. Hierzu ist nun zu sagen:

Der in der älteren Literatur* häufig gemachte Ansatz (17) ist bekanntlich im allgemeinen divergent**, also weder für $T > T_0$ noch für $T < T_0$ brauchbar und daher keine allgemeine Lösung der Aufgabe, den Wärmezustand eines Stabes zurückzuverfolgen. Nun läßt sich allerdings zeigen, worauf hier nicht näher eingegangen werden soll, daß in unserem Spezialfall, wo $J(x, T_0)$ die Gestalt (14) hat, die Reihe (17) ausnahmsweise konvergiert, da sie nämlich für die Funktion

$$J(x, T) = \frac{1}{2\sqrt{\pi \varkappa T}} e^{-\frac{(x-x_\lambda)^2}{4\varkappa T}}$$

einfach deren Entwicklung nach Hermiteschen Polynomen P_ν darstellt:

$$\frac{1}{2\sqrt{\pi \varkappa T}} e^{-\frac{(x-x_\lambda)^2}{4\varkappa T}} = \frac{1}{2\sqrt{\pi \varkappa T_0}} e^{-\frac{(x-x_\lambda)^2}{4\varkappa T_0}} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{\nu!} \left(\frac{T-T_0}{4T_0}\right)^\nu P_{2\nu}\left(\frac{x-x_\lambda}{2\sqrt{\varkappa T_0}}\right)$$

$$\left(P_\nu(y) = e^{y^2} \frac{d^\nu e^{-y^2}}{dy^\nu}\right),$$

von der man nach allgemeinen Sätzen*** nachweisen kann, daß sie für $|T - T_0| < T_0$ konvergiert. Für die Praxis ist aber zu bedenken, daß die empirisch gegebene Kurve natürlich nicht genau die Form (14) hat und die Differentialquotienten schon durch geringe Ungenauigkeiten der Kurve starke Abweichungen vom richtigen Werte erhalten können, die die Konvergenz gefährden. Dazu kommt, daß die Differentialquotienten an empirischen Kurven überhaupt schwer und nur ungenau zu bestimmen sind und es keineswegs ausgemacht ist, daß das zur Approximation benutzte, aus einigen Ordinaten errechnete Polynom auch wirklich die Richtungs- und Krümmungsverhältnisse leidlich wiedergibt. Man wird im

---

* Siehe z. B. S. Poisson, Théorie mathématique de la chaleur, S. 134. Paris 1835. Schläfli, Über die partielle Differentialgleichung $\frac{\partial w}{\partial t} = \varkappa \frac{\partial^2 w}{\partial x^2}$. Journ. f. d. reine u. angew. Math. **72**, 263, 1870.

** S. v. Kowalevsky, Zur Theorie der partiellen Differentialgleichungen. Journ. f. d. reine u. angew. Math. **80**, 1, 1875.

*** W. Myller-Lebedeff, Die Theorie der Integralgleichungen in Anwendung auf einige Reihenentwicklungen. Math. Ann. **64**, 388, 1907 (S. 400). H. Weyl, Singuläre Integralgleichungen. Ebenda **66**, 273, 1909 (S. 306).

Gegenteil schon aus der Tatsache, daß das Polynom für $|x| \to \infty$ gegen ∞ strebt, während die Kurve (14) gegen 0 geht, schließen, daß im vorliegenden Falle eine ganze rationale Funktion zur Approximation ungeeignet ist.

Wir wollen nun das gestellte Problem, den Wärmezustand eines unendlich langen Stabes zeitlich zurückzuverfolgen, ganz allgemein lösen, indem wir nämlich die für $T > T_0$ gültige Gleichung als eine Integralgleichung für $J(x, T_0)$ bei gegebenem $J(x, T)$ auffassen. Das sich ergebende Verfahren wird übrigens nur Integrationen erfordern und daher für die praktische Anwendung gut geeignet sein.

Das entsprechende Problem für den linearen Wärmeleiter von endlicher Länge wurde vor einiger Zeit bereits gelöst*, und zwar lautet die Antwort folgendermaßen:

Ein Stab von der Länge l ($0 \leqq y \leqq l$) und der Wärmeleitfähigkeit $\varkappa$ werde an seinen Enden für alle Zeiten auf der Temperatur 0 gehalten; seine Temperaturverteilung $i(y, T)$ zu einer bestimmten Zeit T sei gegeben. In die Vergangenheit, d. h. bis zu Zeiten $T_0 < T$, läßt sich der Temperaturzustand nur dann zurückverfolgen, wenn $i(y, T)$ in eine Reihe nach dem vollständigen, normierten Orthogonalsystem $\sqrt{\frac{2}{l}} \sin \nu \pi \frac{y}{l}$ entwickelbar ist**:

$$i(y, T) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sum_{\nu=1}^{\infty} a_\nu \sin \nu \pi \frac{y}{l}, \quad a_\nu = \sqrt{\frac{2}{l}} \int_0^l i(\eta, T) \sin \nu \pi \frac{\eta}{l} \, d\eta, \tag{18}$$

und zwar genau so weit, als

$$\sum_{\nu=1}^{\infty} \left(a_\nu e^{\nu^2 \pi^2 \varkappa \frac{T - T_0}{l^2}} \right)^2 = \sum_{\nu=1}^{\infty} b_\nu^2 \tag{19}$$

konvergent bleibt. Ist T_0 ein Zeitwert, für den diese Bedingung erfüllt ist, so wird der Temperaturzustand $i(y, T_0)$ selbst durch die Reihe

$$i(y, T_0) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sum_{\nu=1}^{\infty} a_\nu e^{\nu^2 \pi^2 \varkappa \frac{T - T_0}{l^2}} \sin \nu \pi \frac{y}{l} = \sqrt{\frac{2}{l}} \sum_{\nu=1}^{\infty} b_\nu \sin \nu \pi \frac{y}{l} \tag{20}$$

---

* G. Doetsch, Probleme aus der Theorie der Wärmeleitung. III. Mitteilung: Der lineare Wärmeleiter mit beliebiger Anfangstemperatur. Die zeitliche Fortsetzung des Wärmezustandes. Math. ZS. **25**, 608, 1926.

** Damit ist gleichbedeutend, daß die als ungerade in das Intervall $-l \leq y \leq 0$ fortgesetzte Funktion i in dem Intervall $-l \leq y \leqq +l$ in eine gewöhnliche Fourierreihe, d. h. nach dem System $\frac{1}{\sqrt{l}} \sin \nu \pi \frac{y}{l}$, $\frac{1}{\sqrt{l}} \cos \nu \pi \frac{y}{l}$ entwickelbar ist. Vgl. die in der vorigen Anmerkung zitierte Arbeit, S. 620.

gegeben, die zwar nicht immer im eigentlichen Sinne, aber doch stets „im Mittel“ * konvergiert, d. h. für die gilt

$$\lim_{n=\infty} \int_0^c \left(i(y, T_0) - \sqrt{\frac{2}{l}} \sum_{\nu=1}^{n} b_\nu \sin \nu \pi \frac{y}{l} \right) = 0.$$

Ist T_0 noch nicht der äußerste Wert, d. h. konvergiert (19) auch noch für kleinere T_0, so ist (20) sogar im gewöhnlichen Sinne konvergent.

Aus diesem Ergebnis für den Wärmeleiter endlicher Länge werden wir nun die Lösung für den unendlich langen Stab durch Grenzübergang gewinnen, indem wir zunächst den Nullpunkt der Längenmessung in die Mitte des Stabes legen, d. h. das Intervall $0 \leqq y \leqq l$ auf das Intervall $-\frac{l}{2} \leqq x \leqq +\frac{l}{2}$ transformieren und dann in den drei Reihen (18) bis (20) l gegen ∞ wandern lassen. Machen wir die Substitution $y = x + \frac{l}{2}$ und setzen $i(y, T) = J(x, T)$, so geht (18) über in

$$J(x, T) = \frac{2}{l} \sum_{\nu=1}^{\infty} \sin \nu \pi \left(\frac{x}{l} + \frac{1}{2} \right) \int_{-\frac{l}{2}}^{+\frac{l}{2}} J(\xi, T) \sin \nu \pi \left(\frac{\xi}{l} + \frac{1}{2} \right) d\xi$$

$$= \frac{2}{l} \sum_{\mu=0}^{\infty} \sin 2\mu\pi \left(\frac{x}{l} + \frac{1}{2} \right) \int_{-\frac{l}{2}}^{+\frac{l}{2}} J(\xi, T) \sin 2\mu\pi \left(\frac{\xi}{l} + \frac{1}{2} \right) d\xi$$

$$+ \frac{2}{l} \sum_{\mu=0}^{\infty} \sin (2\mu+1)\pi \left(\frac{x}{l} + \frac{1}{2} \right) \int_{-\frac{l}{2}}^{+\frac{l}{2}} J(\xi, T) \sin (2\mu+1)\pi \left(\frac{\xi}{l} + \frac{1}{2} \right) d\xi$$

$$= \frac{2}{l} \sum_{\mu=0}^{\infty} (-1)^\mu \sin 2\mu\pi \frac{x}{l} \int_{-\frac{l}{2}}^{+\frac{l}{2}} J(\xi, T) (-1)^\mu \sin 2\mu\pi \frac{\xi}{l} d\xi$$

$$+ \frac{2}{l} \sum_{\mu=0}^{\infty} (-1)^\mu \cos (2\mu+1)\pi \frac{x}{l} \int_{-\frac{l}{2}}^{+\frac{l}{2}} J(\xi, T) (-1)^\mu \cos (2\mu+1)\pi \frac{\xi}{l} d\xi.$$

* Dieser Begriff stammt von E. Fischer. Sur la convergence en moyenne. C. R. **144**, 1022, 1907.

Setzt man in der ersten Summe $2\mu\frac{\pi}{l}=z$, in der zweiten $(2\mu+1)\frac{\pi}{l}=z$, so erhält man:

$$J(x,T)=\frac{1}{\pi}\sum_{z=0,\,2\frac{\pi}{l},\,4\frac{\pi}{l},\cdots}\frac{2\pi}{c}\sin zx\int_{-\frac{l}{2}}^{+\frac{l}{2}}J(\xi,T)\sin z\xi\,d\xi$$

$$+\frac{1}{\pi}\sum_{z=\frac{\pi}{l},\,3\frac{\pi}{l},\,5\frac{\pi}{l},\cdots}\frac{2\pi}{c}\cos zy\int_{-\frac{l}{2}}^{+\frac{l}{2}}J(\xi,T)\cos z\xi\,d\xi.$$

Für $l\to\infty$ konvergiert die Differenz zwischen sukzessiven z-Werten, die $\frac{2\pi}{l}$ beträgt, gegen 0 und die Summen gehen in Integrale über†:

$$\left.\begin{aligned}J(x,T)&=\frac{1}{\pi}\int_0^\infty\sin zx\,dz\int_{-\infty}^{+\infty}J(\xi,T)\sin z\xi\,d\xi+\frac{1}{\pi}\int_0^\infty\cos zx\,dz\int_{-\infty}^{+\infty}J(\xi,T)\cos z\xi\,d\xi\\&=\frac{1}{\pi}\int_0^\infty dz\int_{-\infty}^{+\infty}J(\xi,T)\cos z(x-\xi)\,d\xi.\end{aligned}\right\}\quad(18^*)$$

Dies ist nichts anderes, als die Darstellung von $J(x,T)$ nach dem Fourierschen Integraltheorem. Ganz ebenso ergibt sich, daß die Reihen (19) und (20) übergehen in

$$\frac{1}{\pi}\int_0^\infty e^{2\varkappa(T-T_0)z^2}\,dz\left[\left(\int_{-\infty}^{+\infty}J(\xi,T)\sin z\xi\,d\xi\right)^2+\left(\int_{-\infty}^{+\infty}J(\xi,T)\cos z\xi\,d\xi\right)^2\right]$$

$$=\frac{1}{\pi}\int_0^\infty e^{2\varkappa(T-T_0)z^2}\,dz\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}J(\xi,T)\,J(\eta,T)\cos z(\xi-\eta)\,d\xi\,d\eta\qquad(19^*)$$

und

$$J(x,T)=\frac{1}{\pi}\int_0^\infty e^{\varkappa(T-T_0)z^2}\,dz\int_{-\infty}^{+\infty}J(\xi,T)\cos z(x-\xi)\,d\xi.\qquad(20^*)$$

---

† Daß gleichzeitig die Grenzen der Integrale unter den Summen gegen ∞ wandern, bringt eine eigentlich näher zu diskutierende Schwierigkeit herein. Gleichung (18*) bedeutet, daß man $\lim\left(\sum\int\right)=\lim\sum\left(\lim\int\right)$ gesetzt hat. Diese Modifizierung des Grenzübergangs läßt sich rechtfertigen, wenn man bedenkt, daß $J(x,T)$ durch (16) dargestellt wird und daher im Unendlichen von exponentieller Ordnung verschwindet.

Daß man durch den Grenzübergang $l \to \infty$ tatsächlich die Lösbarkeitsbedingungen und die Lösung selbst für den Fall $l = \infty$ gewinnt, muß natürlich noch eigens bewiesen werden. Man kann dazu folgendermaßen vorgehen (Einzelheiten seien dem Leser überlassen): Beschäftigen wir uns zunächst mit der durch die Gleichung (18) bzw. (18*) ausgedrückten notwendigen Bedingung! Wir setzen also voraus, daß $J(x, T)$ eine Temperaturverteilung des unendlich langen Stabes darstellt, die aus einer zu einer früheren Zeit T_0 bestehenden $J(x, T_0)$ entstanden ist. Mit dieser selben Funktion $J(x, T_0)$ als Anfangszustand, aber nur im Intervall $-\frac{l}{2} \leqq x \leqq +\frac{l}{2}$ betrachtet, kann man nun für einen Stab der endlichen Länge l zur Zeit T die Temperatur anschreiben. Sie wird gegeben durch †

$$i(x,T) = \frac{1}{2\sqrt{\pi \varkappa (T-T_0)}} \int_{-\frac{l}{2}}^{+\frac{l}{2}} J(\xi, T_0) \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \left(e^{-\frac{(x-\xi+2ml)^2}{4\varkappa(T-T_0)}} - e^{-\frac{(x+\xi+(2m+1)l)^2}{4\varkappa(T-T_0)}} \right) d\xi.$$

Da man offensichtlich die Funktion

$$J(x,T) = \frac{1}{2\sqrt{\pi \varkappa (T-T_0)}} \int_{-\infty}^{+\infty} J(\xi, T_0)\, e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4\varkappa(T-T_0)}}\, d\xi$$

gleichmäßig für alle x dadurch beliebig genau approximieren kann, daß man sie bei hinlänglich groß gewähltem l für $-\frac{l}{2} \leqq x \leqq +\frac{l}{2}$ durch $i(x, T)$, außerhalb dieses Intervalls durch 0 ersetzt, und da ferner $i(x, T)$ notwendig die Gestalt (18) hat, so läßt sich $J(x, T)$ in einem hinreichend groß gewählten endlichen Intervall beliebig genau durch eine Reihe der Form (18) approximieren. Das bedeutet aber nichts anderes, als daß $J(x, T)$ genau durch das Integral (18*) dargestellt wird. — Ähnliche Überlegungen lassen sich hinsichtlich (19*) und (20*) anstellen.

Wir können also folgenden Satz formulieren:

Damit eine Funktion $J(x) = J(x, T)$, definiert im Intervall $-\infty \leqq x \leqq +\infty$, als Temperaturzustand eines unendlich langen Stabes von der Temperaturleitfähigkeit $\varkappa$, entstanden durch Temperaturausgleich

† Vgl. z. B. die in Anmerkung *, S. 717, zitierte Arbeit, S. 610, wo x durch $x + \frac{l}{2}$, ξ durch $\xi + \frac{l}{2}$ zu ersetzen ist.

aus einem früheren Zustand $J(x, T_0)$, aufgefaßt werden kann, ist zunächst notwendig, daß sie durch ihr Fourierintegral, d. h. in der Form (18*) darstellbar ist. Zeitlich zurückverfolgen läßt sich der Temperaturzustand genau so weit, als (d. h. bis zu allen T_0, für die) das Integral (19*) konvergent bleibt. Es sei $\overline{T}_0$ die (als Dedekindscher Schnitt leicht konstruierbare) Grenzzeit, d. h. für $T_0 > \overline{T}_0$ sei das Integral (19*) konvergent, für $T_0 < \overline{T}_0$ divergent. Ist dann $T_0 > \overline{T}_0$, so wird der Zustand zur Zeit T_0 gegeben durch das Integral (20*).

Es sei noch darauf hingewiesen, daß man den Ausdruck (20*), der natürlich für $T_0 > T$ immer konvergiert, für diese Werte durch eine leichte Umformung der alten Darstellungsform (16) erhalten kann, in der nur T mit T_0 vertauscht ist. Ist nämlich $T_0 > T$, so muß ja nach (16) gelten:

$$J(x, T_0) = \frac{1}{2\sqrt{\pi \varkappa (T_0 - T)}} \int_{-\infty}^{+\infty} J(\xi, T)\, e^{-\frac{(\xi - x)^2}{4\varkappa (T_0 - T)}} d\xi.$$

Nun ist aber bekanntlich für $\gamma > 0$ †:

$$\frac{1}{2\sqrt{\pi \gamma}} e^{-\frac{s^2}{4\gamma}} = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} e^{-\gamma z^2} \cos s z \, dz, \tag{21}$$

was mit $s = \xi - x$, $\gamma = \varkappa (T_0 - T)$ in die vorige Formel eingesetzt ergibt:

$$J(x, T_0) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} J(\xi, T)\, d\xi \int_0^{\infty} e^{-\varkappa (T_0 - T) z^2} \cos (\xi - x) z \, dz,$$

woraus durch Vertauschung der Integrationsfolge, die bei absolut integrablem J erlaubt ist, unsere Formel (20*) folgt.

Es ist ganz lehrreich, das gewonnene Resultat einmal auf die Funktion

$$J(x, T) = \frac{1}{2\sqrt{\pi \varkappa T}} e^{-\frac{x^2}{4\varkappa T}},$$

† Diese Formel ist nichts anderes als die Darstellung der linksstehenden Funktion durch ein Fourierintegral, denn es ist

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2\sqrt{\pi \gamma}} e^{-\frac{\sigma^2}{4\gamma}} \cos z (s - \sigma)\, d\sigma = e^{-\gamma z^2} \cos s z. \tag{22}$$

bei der wir die Möglichkeit der Rückwärtsverfolgung auch unmittelbar überschauen können, anzuwenden. Zunächst stellen wir fest, daß diese Funktion durch ihr Fourierintegral darstellbar ist [vgl. Formel (21) und Anmerkung † auf S. 721]:

$$J(x, T) = \frac{1}{\pi}\int_0^\infty e^{-\varkappa T z^2}\cos x z\, dz.$$

Sodann haben wir das Integral (19*) auszurechnen; man erhält, indem man zweimal die Formel (22) anwendet:

$$\frac{1}{\pi}\int_0^\infty e^{2\varkappa(T-T_0)z^2}dz\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{2\sqrt{\pi\varkappa T}}e^{-\frac{\xi^2}{4\varkappa T}}\frac{1}{2\sqrt{\pi\varkappa T}}e^{-\frac{\eta^2}{4\varkappa T}}\cos z(\xi-\eta)\,d\xi\,d\eta$$

$$= \frac{1}{\pi}\int_0^\infty e^{2\varkappa(T-T_0)z^2}dz\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{2\sqrt{\pi\varkappa T}}e^{-\frac{\xi^2}{4\varkappa T}}e^{-\varkappa T z^2}\cos\xi z\, d\xi$$

$$= \frac{1}{\pi}\int_0^\infty e^{2\varkappa(T-T_0)z^2}e^{-\varkappa T z^2}e^{-\varkappa T z^2}dz = \frac{1}{\pi}\int_0^\infty e^{-2\varkappa T_0 z^2}dz.$$

Dieses Integral konvergiert für $T_0 > 0$, also läßt sich der durch $J(x, T)$ gegebene Temperaturzustand bis zu jedem $T_0 > 0$ zurückverfolgen. Die Temperatur zur Zeit $T_0 > 0$ wird nach (20*) gegeben durch

$$\frac{1}{\pi}\int_0^\infty e^{\varkappa(T-T_0)z^2}e^{-\varkappa T z^2}\cos x z\, dz.$$

Dies ist nach Formel (21) gleich

$$\frac{1}{2\sqrt{\pi\varkappa T_0}}e^{-\frac{x^2}{4\varkappa T_0}},$$

also in der Tat gleich $J(x, T_0)$.

Durch den Satz S. 720 ist das gestellte Wärmeleitungsproblem für den unendlich langen Stab und zugleich unsere ursprüngliche Aufgabe aus der Spektroskopie gelöst. Für die praktische Anwendung ist noch folgendes zu sagen: Ein empirisch gegebenes $J(x, T)$ ist außerhalb eines endlichen Intervalls $-\frac{l}{2} \leqq x \leqq +\frac{l}{2}$ nicht von 0 zu unterscheiden, so daß in (20*) das Integral $\int_{-\infty}^{+\infty}\ldots d\xi$ durch $\int_{+\frac{l}{2}}^{-\frac{l}{2}}\ldots d\xi$ zu ersetzen ist. Ferner

wird man für die praktische Rechnung das Integral $\int_0^\infty \ldots dz$ durch eine Summe $\sum_{z=0}^{\infty}$ approximieren. Damit fällt man aber auf die Lösung für den Wärmeleiter von endlicher Länge zurück. Man hat also in der Praxis nichts weiter zu tun, als die gegebene Kurve in dem Intervall, wo sie noch merklich von 0 verschieden ist, harmonisch zu analysieren (man beachte dabei Anmerkung** auf S. 717) und dann zu jeder Schwingung $\sqrt{\frac{2}{l}}\, a_\nu \sin \nu\pi \frac{x}{l}$ den Verstärkungsfaktor $e^{\nu^2 \pi^2 \varkappa \frac{T-T_0}{l^2}}$ hinzuzufügen.

§ 4. Numerische Beispiele: Berechnung der Komponenten der roten Wasserstofflinie auf Grund der Messungen von Oldenberg und Hansen.

Wir wollen die in § 2 und 3 angegebenen Methoden zunächst einmal auf eine ältere Messung der H_α-Linie von O. Oldenberg* anwenden, weil auch Sen in der unter Anmerkung* auf S. 715 zitierten Arbeit gerade diese Messung zu analysieren versucht hat. Wir legen die ohne Magnetfeld bei Kühlung des Geisslerrohrs durch flüssige Luft gemessene Kurve von Fig. 5a (S. 267 der Oldenbergschen Arbeit) zugrunde. Bei ihr ist (ebenso wie bei der später zu betrachtenden Kurve von Hansen) die Intensität nicht als Funktion der Schwingungszahl, sondern der Wellenlänge gezeichnet; doch macht dies, da der in Frage kommende λ-Bereich in Wahrheit außerordentlich klein ist ($\lambda = 6563$ Å, $\Delta\lambda = 0{,}14$ Å), praktisch so gut wie nichts aus, äquidistante λ-Werte entsprechen fast äquidistanten x-Werten. Für die direkte Methode wurde die Kurve zunächst vergrößert herausgezeichnet und der Nullpunkt in die Mitte des Intervalls gelegt, in dem die Intensität als von 0 verschieden gemessen war. Da es für unsere Zwecke auf die Längeneinheiten nicht ankommt, so wurde die x-Einheit so gewählt, daß den Enden des x-Intervalls die Abszissen $x = \pm 12$ entsprachen. Die Maxima der Kurve lagen dann bei $-4{,}2$ und $+2{,}2$. Die y-Einheit war so normiert, daß die Ordinaten der Maxima gleich 4,75 und 5,9 waren. Die Integrale für die M_ν wurden nach der Simpsonschen Regel berechnet, und zwar unter Verwendung der Intervallpunkte mit ganzzahliger Abszisse. Da die Kurve anscheinend

* O. Oldenberg, Die Feinstruktur der roten Wasserstofflinie und ihr Zeemaneffekt. Ann. d. Phys. (4) **67**, 253, 1922.

aus zwei Komponenten besteht, so braucht man vier Momente. Es ergab sich:

$$M_0 = 65{,}8,\ M_1 = -31{,}3,\ M_2 = 1298{,}8,\ M_3 = -1892{,}1.$$

α wurde nach Formel (12) aus der Viertelwertsbreite ($r = 4$) berechnet. Nimmt man für die x_λ die Abszissen der Maxima der Intensitätskurve, so ergibt sich sowohl links außen als rechts außen $|\bar{x} - x_\lambda| = 4{,}6$. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Maxima bei der Superposition etwas nach innen gewandert sind, die x_λ in Wahrheit also weiter außen liegen, wurde $|\bar{x} - x_\lambda| = 4{,}5$ gesetzt. Hieraus ergab sich $\alpha^2 = 14{,}60$. Nun konnten die rechten Seiten der Bestimmungsgleichungen (11*) ausgerechnet werden:

$$\varphi_0 = 9{,}71,\ \varphi_1 = -4{,}62,\ \varphi_2 = 120{,}78,\ \varphi_3 = -177{,}97.$$

Die Gleichungen (13) für die Koeffizienten der Hilfsgleichung $h(x) = 0$ lauten nun:

$$\begin{aligned} 9{,}71\, c_0 - 4{,}62\ c_1 &= -120{,}78, \\ -4{,}62\, c_0 + 120{,}78\ c_1 &= 177{,}97. \end{aligned}$$

Sie liefern:

$$c_0 = -11{,}98, \quad c_1 = 0{,}99.$$

Die Hilfsgleichung lautet demnach:

$$x^2 + 0{,}99\, x - 11{,}98 = 0$$

und hat die Wurzeln

$$x_1 = -3{,}995 \sim -4, \quad x_2 = 3{,}005 \sim 3.$$

Setzt man diese Werte in die zwei ersten Gleichungen von (11*) ein und löst sie nach den a_λ auf, so erhält man:

$$a_1 = 4{,}82, \quad a_2 = 4{,}89.$$

Besonders der Wert für x_1 ist offensichtlich unbrauchbar, da x_1 rechts vom Maximum der Intensitätskurve liegt statt links, wie zu erwarten war. Man könnte versucht sein, die Schuld auf einen Fehler in der Bestimmung von α zu schieben. Deshalb wurde dieses auch noch auf andere Weise bestimmt: Überschlägt man, wieviel etwa die eine Komponente beim Maximum der anderen zur Superposition beiträgt, so ergibt sich ein Betrag von ungefähr 0,2. Verringert man die beiden gemessenen Maximalintensitäten je um diesen Betrag, so erhält man näherungsweise die Maximalintensitäten der Komponenten, und zwar:

$$a_1 = 4{,}7 - 0{,}2 = 4{,}5, \quad a_2 = 5{,}9 - 0{,}2 = 5{,}7.$$

Setzt man diese Werte in die erste Gleichung von (11*) ein, so bekommt man eine Gleichung für α:

$$4{,}5 + 5{,}7 = \frac{65{,}8}{\sqrt{\pi\alpha}}.$$

und hieraus $\alpha^2 = 13{,}3$. Führt man die ganze Rechnung mit diesem α noch einmal durch, so ergibt sich:

$$x_1 = -4{,}075, \quad x_2 = +3{,}065,$$

also fast dasselbe wie vorhin.

Die Erklärung des Mißlingens dieser Analyse ist — außer in den Ungenauigkeiten der Intensitätsmessung — darin zu suchen (deshalb habe ich sie als lehrreiches Beispiel angeführt), daß die Spektrallinie in Wahrheit nicht bloß aus zwei Komponenten besteht, wie es die oberflächliche Anschauung nahezulegen scheint, sondern daß, wie es die späteren Messungen von Hansen erweisen, mindestens drei Komponenten im Spiele sind, von denen zwei zu einer Glockenkurve verschmelzen (vgl. S. 708 und Anm. *, S. 708). Da wir die genauere Hansensche Kurve sowieso noch analysieren werden, so ist es überflüssig, die Rechnungen an der Oldenbergschen Kurve für eine höhere Komponentenzahl zu wiederholen.

Ein wesentlich besseres Resultat liefert die indirekte Methode, da sie von der Anzahl der Komponenten unabhängig ist. Gemäß der Bemerkung S. 723 wurde hier gleich die auf ein endliches Intervall bezügliche Lösung von S. 717 in Anwendung gebracht. Die harmonische Analyse*, die nach dem Lohmannschen Schema** durchgeführt wurde, ergab:

$$\begin{aligned} J(x, T) = {} & 4{,}6 \sin \pi \frac{x}{l} + 0{,}32 \sin 2\pi \frac{x}{l} - 0{,}68 \sin 3\pi \frac{x}{l} + 0{,}4 \sin 4\pi \frac{x}{l} \\ & - 0{,}48 \sin 5\pi \frac{x}{l} - 0{,}58 \sin 6\pi \frac{x}{l} + 0{,}22 \sin 7\pi \frac{x}{l} \\ & + 0{,}20 \sin 8\pi \frac{x}{l} - 0{,}064 \sin 9\pi \frac{x}{l}. \end{aligned}$$

(Der Nullpunkt ist jetzt an das linke Intervallende verlegt.) Nun hat man zu jeder Schwingung $\sin \nu\pi \frac{x}{l}$ den Faktor $e^{\nu^2 \pi^2 \varkappa \frac{T - T_0}{l^2}}$ hinzuzufügen.

---

* Die harmonische Analyse der Oldenbergschen und der Hansenschen Kurve, sowie die Berechnung der rückwärts verfolgten Kurven hat mein Assistent Dr. phil. H. Härlen ausgeführt.

** W. Lohmann, Harmonische Analyse zum Selbstunterricht. Berlin W, Fischers Medizinische Buchhandlung, 1921.

Hierin bedeutet T die Temperatur des leuchtenden Gases, und T_0 wird man möglichst nahe beim absoluten Nullpunkt wählen. Da man aber die Temperatur des Gases nicht genau kennt, so wird man $T - T_0$ eine wachsende Reihe von Werten durchlaufen lassen und die entsprechenden Kurven für $J(x, T_0)$ zeichnen. Um einen ungefähren Anhaltspunkt zu haben, wollen wir die Größe $t = \pi^2 \varkappa \frac{T - T_0}{l^2}$ überschlagen. Die Geisslerröhre war in flüssige Luft gebettet, $T - T_0$ ist also mindestens 100^0 abs. Die Intervallänge l ist etwa das Vierfache des Abstandes der beiden Maxima. Letzterer ist nach den Messungen von Oldenberg (l. c. S. 266), in λ gemessen, 0,14 Å, also in Schwingungszahlen $0{,}975 \cdot 10^{10}$ oder rund 10^{10} [vgl. auch Sommerfeld, l. c. S. 705, Anm.**, S. 588, wo theoretisch der Wert $0{,}365\,c$ (c = Lichtgeschwindigkeit) abgeleitet ist]. $\varkappa$ berechnen wir nach Formel (3): Die Boltzmannsche Konstante k ist $1{,}47 \cdot 10^{-16}$ nach Paschen, die Masse des Wasserstoffatoms $m = 1{,}662 \cdot 10^{-24}$, die Wellenzahl für H_α rund 15000. Für t ergibt sich also als untere Grenze

$$\pi^2 \frac{1{,}47 \cdot 10^{-16} \cdot 15000^2}{2 \cdot 1{,}662 \cdot 10^{-24}} \cdot \frac{100}{(4 \cdot 10^{10})^2},$$

das ist rund 0,005. In Wahrheit ist die Temperatur des Gases trotz der Kühlung wohl erheblich höher, z. B. schätzt Hansen sie bei seinen Versuchen auf 230^0 abs., so daß wir für t etwa 0,01 bis 0,02 rechnen können. In Fig. 1 ist $J(x, T_0)$ für $t = 0{,}01,\ 0{,}02,\ 0{,}03,\ 0{,}04$ gezeichnet. Man sieht deutlich, wie die Maxima um so mehr nach außen wandern, je tiefer man die Temperatur T_0, d. h. je größer man t wählt, doch ist die Verschiebung sehr gering, sie beträgt etwa 3 % der ursprünglichen Distanz. Bei der für $t = 0{,}04$ gezeichneten Kurve beobachtet man, daß der absolute Nullpunkt schon überschritten sein muß, denn die Kurve nimmt hier bereits negative Werte an und oszilliert stark, ein Anzeichen dafür, daß wir über das Konvergenzgebiet des Verfahrens hinaus sind.

Ein zweites Beispiel, an dem die angegebenen Methoden erprobt wurden, ist die sehr exakte und seither mehrfach diskutierte Messung der H_α-Linie durch G. Hansen*. Zugrunde gelegt wurde die Kurve in Fig. 20 der Hansenschen Arbeit, die eine Vergrößerung der Kurve von Tafel VIa darstellt. Hansen hat selbst schon aus einer Unsymmetrie seiner Messungen den Schluß gezogen, daß H_α im feldfreien Zustand nicht aus zwei Komponenten, sondern mindestens aus dreien besteht, und in Fig. 20

* G. Hansen, Die Feinstruktur der Balmerlinien. Ann. d. Phys. (4) 78, 558, 1925.

(vgl. den Text in der Anmerkung S. 599) den Versuch gemacht, die Kurve unter plausiblen Annahmen aus drei Fehlerkurven aufzubauen; er betont aber, daß dieses Verfahren reichlich unsicher ist. Gerade diese durch die Hansensche Messung wenigstens qualitativ in Erscheinung getretene dritte Komponente wurde dann von Sommerfeld und Unsöld* als stärkste Stütze für ihre Theorie angesehen, die das Spektrum des Wasserstoffs nach dem Schema der Alkalien auffaßt und für H_α zu einem Quintett führt, von dem dann wenigstens drei Komponenten sichergestellt wären (vgl. Sommerfeld und Unsöld, l. c. S. 266 o.). Die Kurve wurde zunächst vergrößert, der Nullpunkt in die Mitte gelegt und die x-Einheit so normiert,

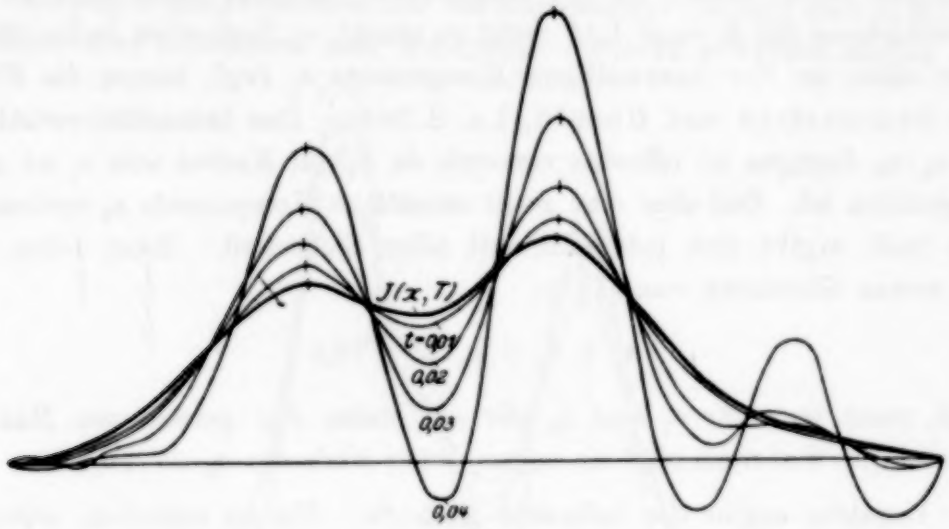


Fig. 1.

daß die Enden die Abszissen ± 12 erhielten; die Maxima lagen dann bei $-3{,}75$ und $+4{,}1$. Die y-Einheit war so gewählt, daß die Maxima die Ordinaten 61 und 47 hatten. Um die Kurve nach der direkten Methode in drei Komponenten zu zerlegen, muß man sechs Momente berechnen. Es ergab sich

$$M_0 = 571, \quad M_1 = -154{,}5, \quad M_2 = 11657,$$
$$M_3 = -18{,}7, \quad M_4 = 499068, \quad M_5 = 151351.$$

Aus der Mittelwertsbreite 3,2 erhielt man $\alpha^2 = 7{,}39$ und hiermit:

$$\varphi_0 = 118{,}5, \quad \varphi_1 = -32, \quad \varphi_2 = 1982,$$
$$\varphi_3 = 351{,}6, \quad \varphi_4 = 49981, \quad \varphi_5 = 31557.$$

* A. Sommerfeld und A. Unsöld, Über das Spektrum des Wasserstoffs. ZS. f. Phys. **36**, 259, 1926.

Die Lösungen der Gleichungen (13) lauten:

$$c_0 = -7{,}5, \quad c_1 = -26{,}1, \quad c_2 = -0{,}15,$$

und die Hilfsgleichung mit diesen Koeffizienten hat die Wurzeln:

$$x_1 = -4{,}88, \quad x_2 = -0{,}29, \quad x_3 = 5{,}32.$$

Für die a_i erhält man aus den drei ersten Gleichungen (11*):

$$a_1 = 42{,}5, \qquad a_2 = 41, \qquad a_3 = 35.$$

Die Werte für die x_i stimmen mit unseren Erwartungen überein: x_1 und x_3 liegen weiter außen als die beobachteten Maxima (allerdings ist die Verschiebung um je rund 1,15 wohl zu stark), x_2 liegt etwa in der Mitte, aber näher an der kurzwelligen Komponente x_1 (vgl. hierzu die Fig. 5 von Sommerfeld und Unsöld, l. c. S. 265). Das Intensitätsverhältnis $a_1 : a_2 : a_3$ dagegen ist offenbar verzerrt, da a_2 auf Kosten von a_1 zu groß ausgefallen ist. Daß aber eine recht merkliche Komponente x_2 vorhanden sein muß, ergibt sich jedenfalls mit aller Sicherheit. Denn schon aus der ersten Gleichung von (11*):

$$a_1 + a_2 + a_3 = 118{,}5$$

folgt, wenn man für a_1 und a_3 die Ordinaten der gemessenen Maxima einsetzt (in Wahrheit sind sie sogar sicher kleiner): $a_2 = 10{,}5$.

Dasselbe ergibt die indirekte Methode. Um zu erproben, welchen Einfluß die Wahl des Intervalls 1 auf die Rechnung hat, wurden hier drei Fälle untersucht und nach einer Erweiterung des Runge-Emdeschen† Schemas analysiert:

I. l ist gleich dem vorhin zugrunde gelegten Intervall. Die 23 ersten Koeffizienten der Fourierreihe lauten:

39,68, — 3,25, — 2,80, 4,15, — 12,33, — 1,74, 7,29, — 0,07, 0,17, 0,12, — 1,79, 0,32, 1,17, — 0,28, — 0,17, 0,29, — 0,04, — 0,13, 0,06, 0,1, — 0,03, 0,02, 0,09.

II. Dieses Intervall wird auf jeder Seite um drei Einheiten verlängert (die Kurve wurde hier gegen 0 auslaufen gelassen) und dann das ver-

† C. Runge und F. Emde, Rechnungsformular zur Zerlegung einer empirisch gegebenen periodischen Funktion in Sinuswellen. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1913.

größerte Intervall gleich l gewählt. Für die Koeffizienten der Fourierreihe ergibt sich:

33,83, — 2,15, — 10,47, 3,48, — 6,31, — 2,78, 9,69, 1,13, — 4,98, 0, 0,34, — 0,06, 1,45, — 0,16, — 1,18, 0,20, 0,45, — 0,15, 0,35, 0,18, — 0,10, — 0,08, 0,10.

III. l hat dieselbe Länge wie unter II, ist aber um $^1/_{24}$ seiner Länge nach rechts verschoben. Die Fourierkoeffizienten sind:

33,45, — 8,09, — 8,55, 3,0, — 6,05, 4,96, 8,85, — 6,13, — 2,34, 2,23, 0,29, 0,9, 0,08, — 1,62, 0,53, — 0,57, — 1,75, — 0,09, — 1,19, — 0,17, — 0,08, 0,14, — 0,09.

Die Fig. 2 bringt das Resultat der Rückwärtsverfolgung um $t = 0{,}005$ für diese drei Annahmen zum Ausdruck. Wie zu erwarten, stellen die

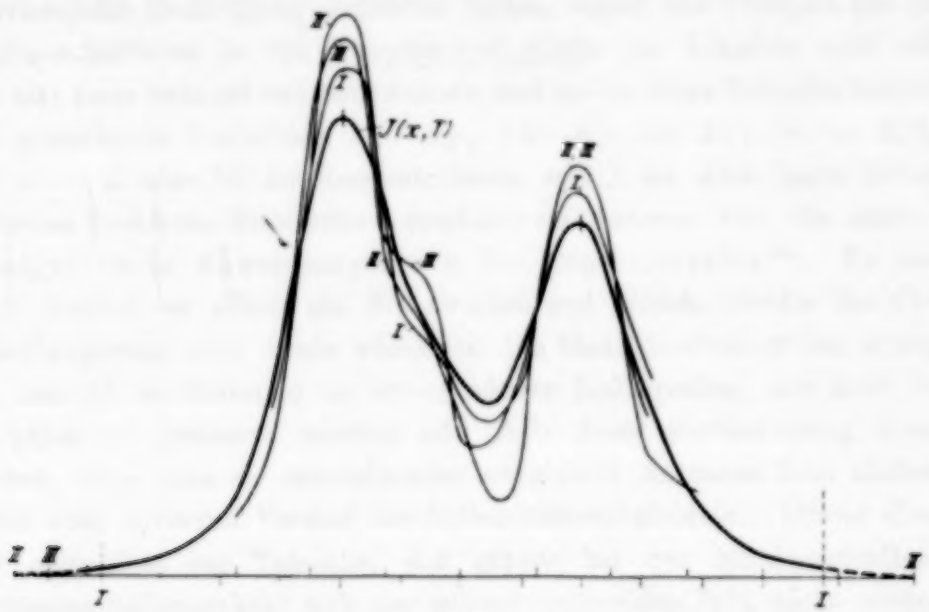


Fig. 2.

Kurven II und III weiter zurückverfolgte Zustände als I dar. Denn wenn man l größer wählt, $t = \pi^2 \varkappa \dfrac{T - T_0}{l^2}$ aber festhält, so bedeutet das, daß auch $T - T_0$ größer angenommen wurde. Alle drei Kurven zeigen deutlich das Hervortreten einer dritten Komponente, am schärfsten die Kurve III. Die Hansensche Vermutung und die Sommerfeld-Unsöldsche Theorie dürften daher als exakt bestätigt angesehen werden.

Man wird nun die angegebenen Methoden auch auf die neuesten Messungen wie die von E. Lau*, die sogar noch mehr Komponenten

* E. Lau, Fortentwicklung der interferenzspektroskopischen Methoden. ZS. f. techn. Phys. 8, 537, 1927.

herzugeben scheinen, anzuwenden haben. Ich habe das nicht mehr ausgeführt, weil die dazu notwendige Rechenarbeit das Erscheinen der gegenwärtigen Mitteilung, deren theoretischer Teil schon lange vorlag, noch weiter hinausgezögert hätte und den Experimentatoren selbst ja viel genauere Daten zur Verfügung stehen, als sie durch die Reproduktion der Kurven im Druck geliefert werden. Mit den obigen Beispielen dürfte hinlänglich gezeigt sein, wieviel oder wie wenig sich aus den heutigen Meßgenauigkeiten wirklich exakt herausholen läßt.

Stuttgart, Technische Hochschule, 26. April 1928.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Eine neue Gesetzmäßigkeit in den Intensitätsverhältnissen der Hauptseriendubletts der Alkalien.

Von **S. Sambursky**, z. Z. in Utrecht.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Mai 1928.)

Es werden die Intensitätsverhältnisse mehrerer Hauptseriendubletts von Cs, Rb, K, Na gemessen, wobei sich ergibt, daß die Summenregel in der Hauptserie nicht gilt, dagegen wird eine andere Gesetzmäßigkeit gefunden.

Während die Intensitätsregeln für Multipletts durch Messungen in den Nebenserien der Alkalien und mehrerer anderer Elemente ihre experimentelle Bestätigung gefunden haben, stand das Problem der Intensitätsverhältnisse in den Hauptseriendubletts der Alkalien noch offen*. Es war zwar bekannt und unbestritten, daß das für diese Dubletts theoretisch zu erwartende Verhältnis $1s-np_1 : 1s-np_2 = 2:1$ $(n = 2, 3, \ldots)$ für $n = 2$, also für die Resonanzlinien, erfüllt ist, doch lagen für einige höheren Dubletts Messungen verschiedener Autoren vor, die mehr oder weniger starke Abweichungen von den Regeln ergaben**. Es handelt sich hierbei vor allem um die zweiten und dritten Glieder der Cs- und Rb-Hauptserie, von denen wiederum das blaue Cs-Dublett am häufigsten — sowohl in Emission in verschiedenen Lichtquellen, als auch in Absorption — gemessen worden ist. Alle diese abweichenden Resultate geben, wenn man sie untereinander vergleicht, durchaus kein eindeutiges Bild vom weiteren Verlauf der Intensitätsverhältnisse. Dieser Umstand ist angesichts der Tatsache, daß gerade bei den Hauptserienlinien in Emission Selbstumkehr sich nur schwer vermeiden läßt, nicht weiter verwunderlich. Die Absorptionsmessungen, wie sie von Füchtbauer in Fremdgasbeimischungen und von Roschdestwensky mit Hilfe von Dispersionsbestimmungen gemacht wurden, haben wiederum andere, die Genauigkeit beeinträchtigende Nachteile.

Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit war zunächst die Untersuchung der Cs-Dubletts. Unter der Annahme, daß es sich bei den erwähnten Abweichungen um eine spezielle Abnormität des Cs-Atoms handele, wurde zunächst die Untersuchung des Cs-ähnlichen Funken-

---

* L. S. Ornstein, Phys. ZS. **27**, 693, 1927.

** Vgl. z. B. Chr. Füchtbauer und W. Hofmann, Ann. d. Phys. **43**, 96, 1914; A. Filippov, ZS. f. Phys. **36**, 477, 1926; H. Kohn und H. Jakob, Phys. ZS. **27**, 819, 1926; Chr. Füchtbauer, Phys. ZS. **27**, 853, 1926.

spektrums von Ba in Angriff genommen. Von den dem Cs analogen Hauptseriendubletts von Ba^+ ist allerdings nur das erste Dublett $1s-2p$ ($\lambda = 4554/4934$ Å) bekannt. Sein Intensitätsverhältnis wurde gemessen und nach Anbringen der Korrektion für Dubletts mit weitem Komponentenabstand * zu zwei bestimmt. Ein einfacher Ansatz mit einer Rydbergformel lehrt, daß das nächste Dublett, das also dem blauen Cs-Dublett entspricht, in der Gegend von $\lambda = 2000$ Å zu suchen ist und einen Komponentenabstand von ungefähr 26 Å haben muß. Aus dem Intensitätsverhältnis dieses Dubletts hätte man weiteren Aufschluß über das vorliegende Problem erhalten können. Trotz den noch verhältnismäßig günstigen Bedingungen, was Lage und Trennung des Dubletts betrifft, und trotz Anwendung nicht gewöhnlicher experimenteller Hilfsmittel mußte die Suche nach diesem Dublett nach längeren Bemühungen ergebnislos abgebrochen werden. Auf den möglichen Grund für die Resultatlosigkeit dieser Untersuchung wird weiter unten eingegangen werden.

Es wurden nunmehr Messungen an den höheren Hauptseriengliedern von Cs selbst vorgenommen. Um der Nichtreproduzierbarkeit gewisser, nicht näher bekannter Umstände in der Lichtquelle zu entgehen und damit einen wesentlichen Unsicherheitsfaktor bei der Bestimmung des Verlaufes der Intensitätsverhältnisse innerhalb der Serie zu vermeiden, wurden — mit einer Ausnahme — soviel Glieder wie möglich simultan aufgenommen und ausgemessen. An diesem Prinzip der Simultanität wurde auch bei den späteren Messungen in den Spektren von Rb und K festgehalten.

Bei allen diesen Messungen wurde als Lichtquelle ein 440 Volt-Bogen zwischen Kohlestäben benutzt, deren unterer mit den Chloriden der entsprechenden Alkalien gefüllt war. Die Aufnahmen wurden mit einem großen Hilgerschen Quarzspektrographen $E\,1$ gemacht, der es ermöglicht, bei einer einzigen Einstellung alle in Frage kommenden Glieder auf eine Platte zu bringen. Die Dispersionskurve des Apparates verläuft so, daß bei dem engsten Dublett, das gemessen wurde, der Komponentenabstand auf der Platte ungefähr 0,14 mm betrug. Die Expositionszeiten lagen zwischen 1 mm und 4 Stunden. Es wurden Ilford-„special rapid"-Platten verwendet, die mit Rodinal (1 : 20) entwickelt und mit Hilfe des Mollschen Mikrophometers des hiesigen Instituts ausgemessen wurden. Die Schwärzungsmarken waren mittels einer kontinuierlichen Lichtquelle nach der Methode der Spaltbreitenvariation angebracht, und aus ihnen wurden in bekannter

* L. S. Ornstein, Frl. M. Coelingh und Frl. J. G. Eymers, ZS. f. Phys. **44**, 653, 1927.

Weise die Schwärzungskurven für jedes Dublett hergeleitet, auf denen die Intensitäten abgelesen werden können.

Als erschwerendes Moment kommt bei Simultanaufnahmen der starke Intensitätsunterschied zwischen höheren und tieferen Seriengliedern hinzu, der durch den Intensitätsabfall innerhalb der Serie bedingt wird. Diese Schwierigkeit ist durch folgenden Kunstgriff umgangen worden: Ein zum Teil mit geschwärzter Gelatine bedecktes Quarzplättchen war derart vor dem Spalt des Spektrographen angebracht, daß die halbe Spalthöhe von der Gelatine verdeckt war. Jedes Spektrum konnte also in zweierlei Intensitäten erhalten werden, wobei natürlich die tieferen Glieder im geschwächten Teile, die höheren im ungeschwächten Teile des Spektrums in günstigen Schwärzungen auf die Platte kamen.

Bei den verschiedenen Aufnahmen wurde in erster Linie die Stromstärke innerhalb der Grenzen 3,5 Amp. und 0,2 Amp. variiert; hierbei ergab sich, wie vorauszusehen war, eine starke Abhängigkeit der Selbstumkehr von der Stromstärke. Die Intensitätsverhältnisse, die bekanntlich durch die Selbstumkehr gedrückt werden, stiegen merkbar bei abnehmender Stromstärke. Diese Abnahme der Selbstumkehr war besonders ausgeprägt beim Heruntergehen von 3,5 Amp. bis etwas unterhalb 1 Amp. Bei noch kleineren Stromstärken war diese Abhängigkeit nicht so eindeutig. Die Erklärung hierfür ist nicht schwer zu finden: die Dampfdichte, und mit ihr die Selbstumkehr, hängt von mehreren Variabeln ab; geht man mit einer Variablen, der Stromstärke, bis zu einem gewissen Punkte hinunter, so tritt ihr Einfluß gegenüber dem anderer Variablen zurück. Eine solche Variable ist die Salzmenge, die sich den anregenden Faktoren im Bogen darbietet. Diese Größe kann aber im Bogen kaum in willkürlicher Weise variiert werden, da es wohl nicht möglich ist, in dieser Hinsicht etwas quantitativ festzulegen. Im allgemeinen ging das Bestreben dahin, bei den definitiven Aufnahmen Kohlen zu verwenden, in denen nur noch geringe Salzreste vorhanden waren, doch konnte auch dabei die Möglichkeit unkontrollierbarer Schwankungen nicht ausgeschaltet werden. In einem Falle war deutlich festzustellen, daß bei 0,35 Amp. die Selbstumkehr stärker war, als bei 0,75 Amp., weil im ersten Falle nachweisbar mehr Salz zum Verdampfen gelangte. Aus den Messungen geht jedoch mit Sicherheit hervor, daß die Intensitätsverhältnisse der höheren Serienglieder bei Stromstärken, die etwas unterhalb 1 Amp. lagen, einem festen Grenzwert sehr nahe kamen. Die ersten Glieder sind der Gefahr der Selbstabsorption in höherem Maße ausgesetzt. Beim blauen Cs-Dublett z. B. wurde erst bei 0,2 Amp. ein fester Grenzwert erreicht.

In Tabelle 1 sind die unter Berücksichtigung der eben dargelegten Umstände aus ungefähr 15 Aufnahmen ermittelten Intensitätsverhältnisse des zweiten bis achten Gliedes der Cs-Hauptserie zusammengestellt.

Tabelle 1.

Gliednummer	$1s-3p$	$1s-4p$	$1s-5p$	$1s-6p$	$1s-7p$	$1s-8p$	$1s-9p$
λ	4555,2 93,1	3876,4 88,6	3611,5 17,4	3476,9 80,1	3398,1 3400,0	3347,4 48,7	3313,1 14,0
$\frac{J_1}{J_2}$	5	10	15,5	25	15,8	5,7	4,5

In Fig. 1 ist dieser Verlauf der Intensitätsverhältnisse graphisch dargestellt. Auf der Abszissenachse sind die Wellenzahlen der Dubletts

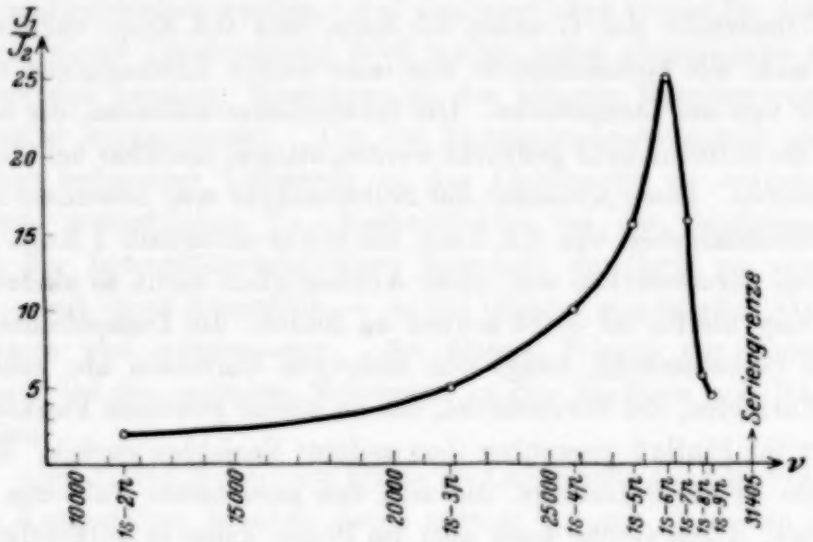


Fig. 1.

aufgetragen. Für das erste Dublett ist das von Roschdestwensky* ermittelte Verhältnis 2 übernommen.

Die auffallendste und völlig neue Erscheinung ist hier die Umkehr der Intensitätsverhältnisse zu kleineren Werten vom sechsten Gliede $1s-7p$ ab, nachdem bis $1s-6p$ ein systematisches Anwachsen stattfand. Diese Erscheinung ist durch die Simultanität der Aufnahmen völlig sichergestellt. Das höchste von anderen Autoren gemessene Glied ist $1s-5p$, für dessen Intensitätsverhältnis Roschdestwensky in Absorption 9 erhielt; für $1s-4p$ erhielt derselbe Autor 7. Der Wert 5 für $1s-3p$ wurde erst bei 0,2 Amp. erreicht, während das Verhältnis bei 0,35 Amp.

* Trans. Opt. Inst. Petrogr. 2, 13. Berlin 1921.

nur wenig mehr als 3 betrug. Eine besondere Aufnahme von $1s-3p$, bei der die Kohle mit einem Mischkristall aus CsCl und KCl (Mischverhältnis 1 : 10) gefüllt war, ergab schon bei 1 Amp. das Verhältnis 5. Bei 3,5 Amp. waren die Verhältnisse für $1s-4p$, $1s-5p$ und $1s-6p$ bzw. 4, 12, 22, während sie bei ungefähr 0,75 Amp. die in der Tabelle angeführten Werte erreichten, die beim Heruntergehen bis auf 0,2 Amp. keine als reell anzusehenden Veränderungen erfuhren.

Der Intensitätsabfall innerhalb der Serie wurde für Cs ebenfalls, und zwar vom zweiten bis zum siebenten Gliede, bestimmt. Die folgende Tabelle 2 bringt die absoluten Intensitäten jeder der beiden Komponenten.

Tabelle 2.

	Intensitäten	
	Violette Komponente	Rote Komponente
$1s-3p$	335 000	73 000
$1s-4p$	2 890	290
$1s-5p$	330	21,3
$1s-6p$	95	3,8
$1s-7p$	32,4	2,05
$1s-8p$	8,0	1,45

Angesichts dieses neuen Tatsachenmaterials erschien es naturgemäß geboten, die Hauptseriendubletts der anderen Alkalien auf ihre Intensitätsverhältnisse hin genauer zu untersuchen, um so entscheiden zu können, ob hier nicht eine allgemeine Gesetzmäßigkeit bei den Alkalien vorliegt.

Die nun folgenden Untersuchungen der Rb- und K-Dubletts, die nach denselben Methoden wie bei Cs ausgeführt wurden, ergaben das folgende Bild für den Verlauf der Intensitätsverhältnisse:

Tabelle 3. Rb-Dubletts

Gliednummer	$1s-4p$	$1s-5p$	$1s-6p$	$1s-7p$
λ	3587,1	3348,7	3238,0	3157,5
	91,6	50,9	29,1	58,1
$\frac{J_1}{J_2}$	3,5	4,3	5	3

Tabelle 4. K-Dubletts.

Gliednummer	$1s-3p$	$1s-4p$	$1s-5p$
λ	4044,1	3446,7	3217,0
	47,2	47,7	17,5
$\frac{J_1}{J_1}$	2,2	2,33	2,5

Zu diesen Tabellen ist folgendes zu bemerken:

Das Rb-Dublett $1s-7p$ liegt sehr ungünstig mitten in den H_2O-Banden in der Gegend von $\lambda = 3100$ Å. Diese Banden sind unvermeidlich, wenn sich die Lichtquelle, was hier der Fall war, in gewöhnlicher, nicht getrockneter Luft befindet. Es wurden daher auf den Rb-Platten Aufnahmen mit CsCl gemacht, das auch spektroskopisch Rb-frei war und bei dem die H_2O-Banden ebenfalls auftraten. Aus den Photogrammen der reinen und der von dem Rb-Dublett überlagerten Banden konnte mit ziemlich großer Sicherheit das Verhältnis 3 : 1 analysiert werden. Die Intensitäten benachbarter, ungestörter Bandenlinien wurden aufeinander reduziert und aus der Genauigkeit der Übereinstimmung der mögliche Fehler zu 10 % bestimmt. Die bei Cs sichergestellte und dort auch bei höheren Gliedern verfolgte Umkehr der Intensitätsverhältnisse zu kleineren Werten tritt also bei Rb mit großer Wahrscheinlichkeit ebenfalls ein. Das nächste Glied $1s-8p$ ist leider mit einem lichtstarken Apparat kaum zu trennen.

Das zweite Glied Rb $1s-3p$, das in stärkerem Maße zur Selbstumkehr neigt, wurde nicht bei der minimalen Stromstärke gemessen, wie es bei Cs $1s-3p$ geschehen war. Der Wert 2,2, der bei 1 Amp. gemessen wurde, ist daher sicher zu niedrig und ist deshalb auch nicht in die Tabelle aufgenommen worden. Die Messungen, die Gouy, Bevan und Roschdestwensky an diesem Dublett ausgeführt haben*, und die im Mittel 2,7 ergeben, dürften der Wahrheit am nächsten kommen. (Dieser Wert ist in die folgende Figur übernommen worden.)

Die K-Dubletts $1s-3p$ und $1s-4p$ wurden als Verunreinigungen im Rb-Spektrum erhalten und gemessen. Das Dublett $1s-5p$, das wiederum in den H_2O-Banden liegt, wurde gesondert mit einer K-Vakuumlampe nach Ladenburg**), deren besondere Konstruktion dem Zwecke der Vermeidung von Selbstumkehr dient, aufgenommen***.

Schließlich wurde bei Na das zweite Dublett $1s-3p$ ($\lambda = 3302{,}3/02{,}9$), das als Verunreinigung im Cs-Spektrum auf die Platte kam, gemessen. Sein Intensitätsverhältnis wich von 1,6 Amp. an bis zu den niedrigsten Stromstärken nicht merkbar von 2 ab. Das dritte Na-Dublett $1s-4p$ ($\lambda = 2852{,}8/53{,}0$) wurde besonders aufgenommen. Hier ergab sich

---

* Vgl. die Zitate bei Filippov a. a. O.

** R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **28**, 51, 1924.

*** Frl. C. E. Bleeker danke ich für die freundliche Überlassung der von ihr benutzten K-Lampe.

bereits eine kleine, als reell anzusehende Abweichung von 2 nach oben hin, die den Wert 2,2 nicht erreicht.

Trägt man auf der Abszissenachse eines Koordinatensystems die Logarithmen der effektiven Quantenzahlen des $2p$-, $3p$- usw. Niveaus der Alkalien auf und als Ordinaten in logarithmischer Skale die entsprechenden Werte aus den Tabellen 1 bis 3, so erhält man folgende Fig. 2.

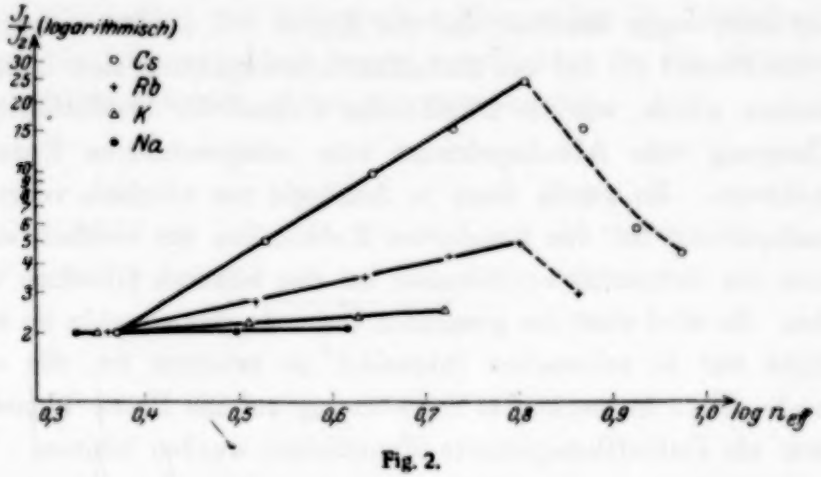


Fig. 2.

Hierbei ist für Rb $1s-2p$ das bei den Resonanzlinien von Na, K*, Cs und Ba^+ gefundene Verhältnis 2 : 1 als zutreffend angenommen worden.

Die Werte bis $1s-6p$ einschließlich liegen bei den untersuchten Alkalien fast genau auf einer Geraden. Der Verlauf der Intensitätsverhältnisse vom ersten bis zum fünften Gliede läßt sich also gut durch die Formel

$$\frac{J_1}{J_2} = c \cdot n_{eff}^a \qquad (1)$$

beschreiben. Die Intensitätsverhältnisse wachsen demnach bis zum Umkehrpunkt mit einer Potenz der effektiven Quantenzahl, deren Exponent von der Natur des betreffenden Metalls abhängt. c ist eine Konstante, die für jedes Alkali dadurch bestimmt ist, daß für n_{eff} des $2p$-Niveaus die linke Seite von (1) 2 wird.

Die Formel (1) ist natürlich eine rein empirische, die auch nichts über die merkwürdige Umkehrerscheinung aussagen kann. Immerhin zeigt sie, daß der Exponent a bis zum Umkehrpunkt mit der Atomnummer wächst. Er ist aus dem vorliegenden Zahlenmaterial bei Cs zu 2,5, bei

* V. K. Prokofiev, Phil. Mag. **18**, 1010, 1927.

Rb zu 0,91, bei K zu 0,26 und bei Na zu $< 0{,}14$ bestimmt worden. Es scheint also, was theoretisch einen Anhaltspunkt bieten kann, die Größe des Atomrumpfes auf dieses systematische Anwachsen der Intensitätsverhältnisse einen Einfluß auszuüben.

Nun kann man auch verstehen, warum die Suche nach dem Ba^+-Dublett $1s - 3p$ vergeblich blieb. Bei Ba^+ wird das Ansteigen der Intensitätsverhältnisse mit n_{eff} mindestens ebenso steil verlaufen, wie bei Cs; ja, es wäre sogar denkbar, daß die Kurve viel steiler ansteigt, wenn nämlich die Formel (1) bei den Erdalkalifunkenspektren sich in ähnlicher Weise ändern würde, wie die Landésche Formel für Dublettaufspaltung beim Übergang vom Alkalispektrum zum entsprechenden Erdalkalienfunkenspektrum. Es würde dann in Analogie zur vierfach vergrößerten Dublettaufspaltung bei den ionisierten Erdalkalien ein vielfach stärkeres Anwachsen der Intensitätsverhältnisse bei den höheren Gliedern von Ba^+ stattfinden. So wird statt des gesuchten Dubletts, das ohnehin im weiteren Ultraviolett nur in schwacher Intensität zu erhalten ist, die stärkere Komponente allein in merkbarer Schwärzung auf die Platte kommen und nur schwer als Dublettkomponente identifiziert werden können.

Im Zusammenhang damit wäre es von großer Wichtigkeit, das Intensitätsverhältnis von Ca^+ $1s - 3p$, dem auf die H- und K-Linien folgenden Dublett, zu bestimmen. Dieses Dublett ist von Russell und Saunders gefunden und klassifiziert worden*; es liegt bei $\lambda = 1650$ Å. Der Vergleich seines Intensitätsverhältnisses mit dem des entsprechenden K-Dubletts könnte zur weiteren Klärung des Problems beitragen.

Wie die theoretischen Ansätze zur Beschreibung des vorliegenden Tatsachenmaterials sein werden, läßt sich im Augenblick nicht übersehen. Vielleicht wird modellmäßig die Goudsmit-Uhlenbecksche Hypothese vom rotierenden Elektron den Erscheinungen am ehesten gerecht werden können. Man könnte sich zur Erklärung der Umkehr etwa vorstellen, daß, unter Annahme gleicher Übergangswahrscheinlichkeiten für die verschiedenen p-Niveaus, bis zu einem gewissen p-Niveau die Wahrscheinlichkeit einer der beiden möglichen Einstellungen der magnetischen Achse des Elektrons zur Bahn in wachsendem Maße zunimmt, während bei höheren Niveaus wiederum ein Ausgleich stattfindet. Es bleibt abzuwarten, ob mit Hilfe der Quantenmechanik hier präzisere Angaben zu machen sein werden.

---

* F. A. Saunders und H. N. Russell, Astrophys. Journ. **52**, 1, 1925.

Während der lehrreichen Zeit, die ich am Utrechter Physikalischen Institut verbringen durfte, konnte ich mich bei meiner Arbeit des steten, fördernden Interesses von Prof. L. S. Ornstein erfreuen; ihm sage ich auch an dieser Stelle auf das herzlichste Dank.

Dr. Minnaert danke ich bestens für die freundliche Weise, mit der er mich in die experimentellen Methoden des hiesigen Instituts eingeführt hat.

Dem Chancellor der Hebräischen Universität in Jerusalem, Dr. J. Magnes, bin ich zu großem Danke verpflichtet für die Gelegenheit zu wissenschaftlicher Arbeit, die er mir gegeben hat.

Zur Frage nach dem Ursprung der durchdringenden Strahlung.

Von W. Perschke.

(Eingegangen am 19. März 1928.)

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß zur Klärung der durchdringenden Strahlung die Tatsache der Bildung von Heliumatomen aus Wasserstoffatomen vollkommen ausreicht.

Die durchdringende Strahlung besteht aus einem Komplex von Strahlen mit Wellenlängen von der Ordnung zwischen 10^{-12} und 10^{-13} cm*.

M. Home** hat gezeigt, daß Wellenlängen von 10^{-12} cm bei der Umwandlung einer Masse von 0,032 g, die die Differenz zwischen vier Grammatomen Wasserstoff und einem Grammatom Helium bildet, in Strahlungsenergie entstehen.

Sehr harte Strahlen entstehen nach v. Antropoff*** beim Auffallen der Elektronen von Wasserstoffatomen auf den Atomkern; theoretisch ist das der Fall beim Übergang eines Elektrons von irgend einer Bahn auf die Bahn Null. Die Schwingungszahl dieser harten Strahlung läßt sich aber nach der Balmerschen Formel

$$N = R\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{s^2}\right)$$

nicht berechnen, denn sobald man $n = 0$ setzt, wird der Klammerinhalt unendlich groß.

Bei der Bildung eines Atoms He aus vier Atomen H muß nicht nur ein Verlust von 0,032 Einheiten Masse stattfinden, sondern auch ein Übergang zweier äußerer Elektronen von zwei Wasserstoffatomen in die Kernelektronen des Heliumatoms, da He bei seiner Bildung aus vier Atomen H nur zwei äußere Elektronen beibehält, gemäß seiner Kernladung, die gleich 2 ist.

Der Übergang zweier äußerer Elektronen in die Kernelektronen ist in Wirklichkeit ein Übergang auf die Kernoberfläche; die Vereinigung von einem Elektron mit dem Kerne besteht gerade in diesem Übergange.

Nach dem Atommodell von Bohr ist das Verhältnis der Bahnnummern dem Verhältnis der Quadratwurzeln aus den Radien dieser

---

* J. H. Jeans, Nature **116**, 861, 1925; A. Ll. Hughes und G. E. M. Jauncey, Nature **117**, 193, 1926.

** M. Home, ebenda **117**, 194, 1926.

*** A. v. Antropoff, Naturwissenschaften **14**, 493, 1926.

Bahnen gleich; deswegen muß man, um zu berechnen, welcher „Bahnnummer" die Kernoberfläche (Radius von der Ordnung 10^{-16} cm) entspricht, die Quadratwurzel aus dem Verhältnis von Kernradius und Radius der Bahn der Außenelektronen (Ordnung 10^{-8} cm) bilden

$$\sqrt{\frac{10^{-16}}{10^{-8}}} = 10^{-4},$$

d. h. die Kernoberfläche ist gleichsam eine Bahn zu der Nummer 10^{-4}.

Wenn man diesen Wert statt n in die Balmersche Formel einsetzt und das Glied $\frac{1}{s^2}$ wegen seiner Kleinheit vernachlässigt, so findet man die Schwingungszahl N für die Strahlung, die beim Übergang eines Elektrons von irgend einer Bahn auf die Kernoberfläche entsteht:

$$N = 3 \cdot 10^{15} \cdot \frac{1}{10^{-8}} = 3 \cdot 10^{23}\,\mathrm{sec}^{-1}.$$

Weiter läßt sich auch die Wellenlänge berechnen:

$$\lambda = \frac{C}{N} = \frac{3 \cdot 10^{10}}{3 \cdot 10^{23}} = 10^{-13}\,\mathrm{cm}.$$

Eine solche Wellenlänge ist genau gleich der unteren Grenze für Wellenlängen der durchdringenden Strahlung.

Es genügt also schon, um den Ursprung dieser Strahlung zu erklären, den Vorgang der Heliumbildung aus Wasserstoff heranzuziehen, ohne irgendwelche andere Hypothesen.

Dieser Vorgang von Heliumbildung findet außerhalb der Erdatmosphäre statt, an den Orten, wo neue Weltkörper entstehen.

Swerdlowsk (Rußland), Uraler Polytechnisches Institut, Laboratorium für physikalische Chemie, 10. März 1928.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Abänderung der gesetzlichen Temperaturskala.

Von **F. Henning** und **J. Otto** in Berlin-Charlottenburg.

(Eingegangen am 30. Mai 1928.)

Das Gesetz über die Temperaturskala und die Wärmeeinheit vom 7. August 1924* bestimmt, daß die Physikalisch-Technische Reichsanstalt (PTR) die in § 1, Abs. 1 dieses Gesetzes näher bezeichnete gesetzliche Temperaturskala festzulegen und bekannt zu machen hat. Dieser Bestimmung entsprechend hat die Reichsanstalt am 20. September 1924 eine Bekanntmachung über die gesetzliche Temperaturskala veröffentlicht**

Nach eingehenden Verhandlungen haben die drei großen nationalen Institute, das Bureau of Standards in Washington, das National Physical Laboratory in Teddington (bei London) und die PTR in Charlottenburg im Herbst des Jahres 1927 einen gemeinsamen Entwurf für eine internationale Temperaturskala aufgestellt, der von der Conférence Générale des Poids et Mesures in Paris am 4. Oktober 1927 einstimmig angenommen wurde und somit internationale Geltung erlangt hat. Im wesentlichen sind die im Deutschen Gesetz und in der darauf bezüglichen Bekanntmachung der PTR enthaltenen Bestimmungen zur Annahme gelangt. Die geringen verbleibenden Unterschiede erfordern, damit die gesetzliche Skala mit der internationalen in Übereinstimmung steht, eine Abänderung der Bekanntmachung vom 20. September 1924. Das ist in folgender Weise im Reichsministerialblatt Nr. 17, 1928 geschehen:

Bekanntmachung über die gesetzliche Temperaturskala.

Nachdem durch die internationale Generalkonferenz für das Gewichts- und Maßwesen in Paris am 4. Oktober 1927 eine internationale Temperaturskala angenommen ist***, wird Abschnitt I der Bekanntmachung über die gesetzliche Temperaturskala und die Prüfung von Thermometern (Reichsministerialblatt 1924, Nr. 40) vom 20. September 1924 mit Wirkung vom 1. Juli 1928 aufgehoben. Gleichzeitig wird in Übereinstimmung mit den internationalen Beschlüssen auf Grund von § 1, Abs. 2 des Gesetzes über die Temperaturskala und die Wärmeeinheit vom 7. August

---

* Reichsgesetzblatt 1924, Nr. 52, S. 679—680.

** Reichsministerialblatt 1924, Nr. 40; ZS. f. Phys. **29**, 392, 1924. Ann. d. Phys. **75**, 851, 1924; ZS. f. Instrkde. **44**, 517, 1924.

*** Comptes rendus des séances de la septième conférence générale des poids et mesures réunie à Paris 1927. Paris 1928, S. 56—58.

1924 (Reichsgesetzblatt I, S. 679, 1924) die gesetzliche Temperaturskala in folgender Weise festgelegt:

1. Die gesetzliche Temperaturskala beruht einerseits auf einer Anzahl fester und stets wiederherstellbarer Gleichgewichtstemperaturen, denen bestimmte Zahlenwerte zuerteilt werden, andererseits auf den Angaben von Interpolationsinstrumenten, die nach bestimmten Vorschriften bei den Festpunkten geeicht werden.

2. Die folgende Zusammenstellung enthält die grundlegenden Festpunkte und die ihnen für den Druck einer normalen Atmosphäre zuerteilten Zahlenwerte nebst den Formeln, welche die Temperatur t_p in Abhängigkeit von dem Druck p im Bereich von 680 bis 780 mm Quecksilber darstellen.

a) Gleichgewichtstemperatur zwischen flüssigem und dampfförmigem Sauerstoff bei dem Druck einer normalen Atmosphäre (Sauerstoffpunkt) — 182,97°

$$t_p = t_{760} + 0{,}0126\ (p - 760) - 0{,}0000065\ (p - 760)^2.$$

b) Gleichgewichstemperatur zwischen Eis und luftgesättigtem Wasser bei dem Druck einer normalen Atmosphäre (Eispunkt) . . . . . 0,000°

c) Gleichgewichstemperatur zwischen Wasser und seinem Dampf bei dem Druck einer normalen Atmosphäre (Dampfpunkt) . . . . . 100,000°

$$t_p = t_{760} + 0{,}0367\ (p - 760) - 0{,}000023\ (p - 760)^2.$$

d) Gleichgewichtstemperatur zwischen flüssigem Schwefel und seinem Dampf bei dem Druck einer normalen Atmosphäre (Schwefelpunkt) . . 444,60°

$$t_p = t_{760} + 0{,}0909\ (p - 760) - 0{,}000048\ (p - 760)^2.$$

e) Gleichgewichtstemperatur zwischen festem und flüssigem Silber bei dem Druck einer normalen Atmosphäre (Silberpunkt) . . . . . 960,5°

f) Gleichgewichtstemperatur zwischen festem und flüssigem Gold bei dem Druck einer normalen Atmosphäre (Goldpunkt) . . . . . 1063°

Als Druck einer normalen Atmosphäre gilt der Druck, den eine Quecksilbersäule von 760 mm Höhe bei einer Dichte des Quecksilbers von 13,5951 g/cm³ an einem Ort mit der Schwerebeschleunigung 980,665 cm/sec² ausübt. Dieser Druck ist gleich 1013250 dyn/cm².

3. Entsprechend den Methoden für die Interpolation wird die Temperaturskala in vier Teile zerlegt.

a) Zwischen dem Eispunkt und 660° wird die Temperatur t aus dem Widerstand R_t eines normalen Platin-Widerstandsthermometers mittels der Beziehung

$$R_t = R_0\ (1 + A\,.\,t + B\,.\,t^2)$$

abgeleitet. Die Konstanten R_0, A und B dieser Formel sind durch Eichung des Thermometers beim Eis-, Dampf- und Schwefelpunkt zu ermitteln.

Die Reinheit und die physikalische Beschaffenheit des Platins, aus dem das normale Platin-Widerstandsthermometer hergestellt ist, soll derart sein, daß das Verhältnis R_t/R_0 für $t = 100°$ nicht kleiner als 1,390 und für $t = 444{,}60°$ nicht kleiner als 2,645 ist.

b) Zwischen -190^0 und dem Eispunkt wird die Temperatur aus dem Widerstand R_t eines normalen Platin-Widerstandsthermometers mit Hilfe der Beziehung

$$R_t = R_0\,[1 + A\,.\,t + B\,.\,t^2 + C\,(t - 100)\,t^3]$$

abgeleitet. Die Konstanten R_0, A und B sind in der unter a) angegebenen Weise zu bestimmen, während die Konstante C durch Eichung am Sauerstoffpunkt gewonnen wird.

Für den Gebrauch unterhalb 0^0 muß das normale Platin-Widerstandsthermometer bei $t = -183^0$ ein Widerstandsverhältnis R_t/R_0 besitzen, das kleiner als 0,250 ist.

c) Zwischen 660^0 und dem Goldpunkt wird die Temperatur aus der elektromotorischen Kraft e eines normalen Thermoelementes mit Schenkeln aus Platin und Platinrhodium abgeleitet, dessen eine Lötstelle sich auf der Temperatur 0^0 befindet, während die andere Lötstelle der Temperatur t ausgesetzt wird, die nach der Beziehung

$$e = a + bt + ct^2$$

zu bestimmen ist.

Die Konstanten a, b und c werden durch Eichung bei dem Erstarrungspunkt von Antimon, sowie am Silber- und Goldpunkt ermittelt.

Die Erstarrungstemperatur des verwendeten Antimons ist mit Hilfe eines nach den Vorschriften unter a) geeichten normalen Platin-Widerstandsthermometers zu bestimmen. Sie beträgt für reines Antimon etwa $630{,}5^0$.

Das Thermoelement muß so beschaffen sein, daß am Goldpunkt die elektromotorische Kraft e nicht kleiner als 10200 und nicht größer als 10400 Mikrovolt ist. Der Platindraht des Elementes muß von solcher Reinheit sein, daß das Verhältnis R_{100}/R_0 seines elektrischen Widerstandes bei 100^0 und 0^0 nicht kleiner als 1,390 ist.

d) Oberhalb des Goldpunktes wird die Temperatur durch das bei der Wellenlänge λ sichtbaren Lichtes beobachtete Intensitätsverhältnis $\frac{J}{J_{Au}}$ der Strahlung eines schwarzen Körpers bei den Temperaturen t und der Temperatur des Goldpunktes nach der Beziehung

$$\log \text{nat}\,\frac{J}{J_{Au}} = \frac{c}{\lambda}\left[\frac{1}{1336} - \frac{1}{t + 273}\right]$$

bestimmt, falls $\lambda\,.\,(t + 273)$ kleiner als 0,3 cm Grad ist. Die Konstante c hat den Wert 1,432 cm Grad.

Berlin-Charlottenburg, den 3. April 1928.

Der Präsident der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

(gez.) Paschen.

Im folgenden ist dargelegt, welche Unterschiede zwischen der alten Temperaturskala von 20. September 1924 und der neuen Temperaturskala, die vom 1. Juli 1928 ab Gültigkeit haben soll, bestehen. Die Rechnungen sind mit Thermometern ausgeführt, wie sie in der PTR zur genauen Temperaturmessung benutzt werden.

A. Temperaturbereich von 0° bis 660°.

In diesem Bereich wird die Temperaturdefinition sowohl nach der alten als auch nach der neuen Bestimmung durch ein Platin-Widerstandsthermometer gegeben, dessen Widerstandsverhältnis R_t/R_0 (gemessen bei der Temperatur t^0 und der Temperatur 0°) zu $R_t/R_0 = 1 + At + Bt^2$ angesetzt wird. Auch die Regeln, nach denen die Konstanten R_0, A und B zu bestimmen sind, bleiben die gleichen, ebenso wie die Temperaturwerte welche den drei Festpunkten zuzuordnen sind. Nur der Geltungsbereich ist ein wenig verschieden; er erstreckt sich nach der neuen Bestimmung bis 660°, nach der alten nur bis zum Erstarrungspunkt des Antimons, d. h. bis etwa 630°. Zwischen 0 und 630° bestehen also zwischen der alten und der neuen Skala keinerlei Unterschiede.

B. Temperaturbereich von — 190° bis 0°.

Auch nach der alten Bestimmung ist die Temperatur in diesem Bereich aus dem Widerstand R eines Platindrahtes abzuleiten, und zwar aus der Beziehung $R_t/R_0 = 1 + A_1 t + B_1 t^2 + C_1 t^4$, in der die vier Konstanten R_0, A_1, B_1 und C_1 durch Beobachtung des Widerstandes R bei den Temperaturen des schmelzenden Eises und schmelzenden Quecksilbers sowie am normalen Sublimationspunkt der Kohlensäure und dem normalen Siedepunkt des Sauerstoffes zu ermitteln sind. Die neue Bestimmung bedeutet eine erhebliche Vereinfachung insofern, als neben den bereits für den Temperaturbereich von 0 bis + 660° eingeführten Festpunkten nur noch der normale Siedepunkt des Sauerstoffes als neuer Festpunkt hinzukommt. Zu bemerken ist, daß der Zahlenwert für diesen Festpunkt nunmehr auf — 182,97° festgesetzt wurde, während er bisher zu — 183,00° angenommen war. Die Formel für die Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Druck ist unverändert geblieben.

Für Widerstandsthermometer Nr. 32 sind folgende Werte des Widerstandsverhältnisses $w = R_t/R_0$ ermittelt worden*.

* Vgl. F. Henning, Ann. d. Phys. **40**, 649, 1913; F. Henning und W. Heuse, ZS. f. Phys. **23**, 100, 1924.

Tabelle 1.

Festpunkt	Temperatur		R_t/R_0
	alte Skala	neue Skala	
Siedepunkt des Sauerstoffs	— 183,00°	— 182,97°	0,24631
Sublimationspunkt der Kohlensäure . .	— 78,50°	—	0,68419
Schmelzpunkt des Quecksilbers	— 38,87°	—	0,84472
Schmelzpunkt des Eises	0,000°	0,000°	1,00000
Siedepunkt des Wassers	100,000°	100,000°	1,39141
Siedepunkt des Schwefels	444,60°	444,60°	2,65044

Hieraus folgt nach der bisherigen Festsetzung:

$$(R_t/R_0)_a = 1 + 3{,}96666 \cdot 10^{-3} t - 0{,}69334 \cdot 10^{-6} t^2 - 0{,}0040774 \cdot 10^{-9} t^4.$$

Nach der neuen Festsetzung:

$$(R_t/R_0)_n = 1 + 3{,}97270 \cdot 10^{-3} t - 0{,}58594 \cdot 10^{-6} t^2 - 0{,}0041483 \cdot 10^{-9} \cdot (t - 100) t^3.$$

In der nachstehenden Tabelle 2 sind die Widerstandswerte nach diesen beiden Formeln von 10 zu 10° und die Temperaturunterschiede nach der alten und neuen Skala berechnet. Die Unterschiede übersteigen an keiner Stelle die zurzeit verbürgbare Genauigkeitsgrenze.

Tabelle 2.

t	w_A	w_N	$\frac{w_A - w_N}{0{,}000}$	Δt neu - alt
— 190°	0,21599	0,21578	+ 21	+ 0,048°
— 180	0,25926	0,25916	+ 10	+ 0,023
— 170	0,30222	0,30220	+ 2	+ 0,005
— 160	0,34491	0,34495	— 4	— 0,009
— 150	0,38734	0,38741	— 7	— 0,017
— 140	0,42951	0,42961	— 10	— 0,023
— 130	0,47145	0,47155	— 10	— 0,023
— 120	0,51317	0,51326	— 9	— 0,022
— 110	0,55468	0,55475	— 7	— 0,017
— 100	0,59599	0,59604	— 5	— 0,012
— 90	0,63712	0,63714	— 2	— 0,005
— 80	0,67809	0,67811	— 2	— 0,005
— 70	0,71884	0,71880	+ 4	+ 0,010
— 60	0,75945	0,75939	+ 6	+ 0,015
— 50	0,79991	0,79982	+ 9	+ 0,022
— 40	0,84021	0,84012	+ 9	+ 0,022
— 30	0,88037	0,88028	+ 9	+ 0,022
— 20	0,92039	0,92031	+ 8	+ 0,020
— 10	0,96026	0,96021	+ 5	+ 0,012
0	1,00000	1,00000	± 0	± 0,000

Zwischen 0° und 630° bestehen keine Unterschiede.

C. Temperaturbereich von 660° bis zum Goldschmelzpunkt.

Die elektromotorische Kraft e eines Thermoelementes aus Platin gegen Platin-Rhodium ist in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur nach der bisherigen Bestimmung nicht durch eine quadratische, sondern durch eine kubische Gleichung gegeben. Während bisher die Eichung des Thermoelementes an den Schmelzpunkten der vier Metalle Zink, Antimon, Silber und Gold erfolgte, kommt künftig die Eichung am Zinkpunkt in Fortfall. Die Zahlenwerte der Festpunkte bleiben ungeändert.

Für zwei mit D_3 und D_4 bezeichnete Thermoelemente wurden folgende Mittelwerte der elektromotorischen Kraft e gemessen:

Tabelle 3.

Festpunkte	Temperatur (alte und neue Skala übereinstimmend)	e Mikrovolt
Schmelzpunkt von Zink	419,45°	3438
Schmelzpunkt von Antimon	630,5	5538
Schmelzpunkt von Silber	960,5	9145
Schmelzpunkt von Gold	1063	10341

Tabelle 4.

t	e_A	e_N	$e_A - e_N$	Δt neu-alt
630°	5532,9	5532,8	+ 0,1	+ 0,01°
640	5636,5	5636,6	— 0,1	— 0,01
660	5844,8	5845,3	— 0,5	— 0,05
680	6054,5	6055,3	— 0,8	— 0,08
700	6265,7	6266,7	— 1,0	— 0,10
720	6478,3	6479,5	— 1,2	— 0,12
740	6692,4	6693.6	— 1,2	— 0,12
760	6907.9	6909,2	— 1,3	— 0,13
780	7124,8	7126,0	— 1,2	— 0,12
800	7343,1	7344,2	— 1,1	— 0,11
820	7562,8	7563,8	— 1,0	— 0,10
840	7783,9	7784,8	— 0,9	— 0,09
860	8006,4	8007,1	— 0,7	— 0,07
880	8230,3	8230,8	— 0,5	— 0,05
900	8455,5	8455,9	— 0,4	— 0,04
920	8682,1	8682,3	— 0,2	— 0,02
940	8910,0	8910,1	— 0,1	— 0,01
960	9139,3	9139,2	+ 0,1	+ 0,01
980	9369,9	9369,7	+ 0,2	+ 0,02
1000	9601,8	9601,6	+ 0,2	+ 0,02
1020	9835,1	9834,8	+ 0,3	+ 0,03
1040	10069,7	10069,5	+ 0,2	+ 0,02
1060	10305,5	10305,4	+ 0,1	+ 0,01
1063	10341,0	10341,0	0,0	± 0,00

Aus Tabelle 3 folgt nach der bisherigen Festsetzung:

$$e_A = -215{,}122 + 7{,}84059\,t + 0{,}0021396\,t^2 - 0{,}16324 \cdot 10^{-6}\,t^3$$

und nach der neuen Festsetzung:

$$e_N = -320{,}205 + 8{,}21552\,t + 0{,}0017063\,t^2.$$

Tabelle 4 enthält die nach diesen Formeln berechneten elektromotorischen Kräfte und die dadurch gewonnenen Unterschiede zwischen der neuen und der alten Temperaturskala. Auch in diesem Falle liegen die Unterschiede innerhalb der Grenzen der Beobachtungsgenauigkeit.

D. Temperaturbereich oberhalb des Goldschmelzpunktes.

Die einzige in diesem Temperaturbereich eingeführte Änderung bezieht sich auf den Zahlenwert der Strahlungskonstante c, der früher zu 1,43 cm . grad angenommen wurde und künftig als 1,432 cm . grad angesetzt wird. Dadurch werden die in der neuen Skala ermittelten Temperaturen um

$$\Delta T = 0{,}0014 \cdot \frac{T}{1336}\,(T - 1336)^0$$

niedriger als die Temperaturen in der alten Skala.

Hiernach ergeben sich die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Temperaturunterschiede:

Tabelle 5.

T	ΔT neu-alt
1336	± 0,0
1500	— 0,3
2000	— 1,4
2500	— 3,1
3000	— 5,2
3500	— 7,9
4000	— 11,2

Auch in diesem Falle bleiben die Unterschiede innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit.

E. Zusammenfassung.

Die durch internationale Festsetzungen notwendig gewordene Abänderung der gesetzlichen Temperaturskala ergibt gegen die frühere Skala Temperaturunterschiede, die an allen Stellen innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit bleiben.

Prüfung der Theorie von R. W. Gurney an den Heliumlinien der Chromosphäre.

Von **Wilhelm Anderson** in Dorpat.

(Eingegangen am 9. Juni 1928.)

Die Sonnenstrahlen üben auf die Ca^{++}-Atome nur einen sehr geringen Strahlungsdruck aus, der viel zu klein ist, um die Gravitationswirkung aufzuwiegen. Wenn also in der Chromosphäre Ca^{++}-Atome entstehen, müssen sie, der Schwerkraft gehorchend, niederfallen, wobei sie relativ große Geschwindigkeiten erhalten. R. W. Gurney stellt nun die Hypothese auf, daß der Stoß solcher herabfallenden Atome eine merkliche Rolle bei der Anregung (bzw. Ionisation) der Chromosphärengase spielen kann. In der vorliegenden Untersuchung wird die Theorie von R. W. Gurney an der Heliumlinie λ 5876 und an der dem ionisierten Helium angehörenden Linie λ 4686 geprüft. Es zeigt sich nun, daß die Höhen, bis zu welchen diese Linien in der Chromosphäre zu sehen sind, sich mit Gurneys Theorie (unter gewissen Voraussetzungen) in guter quantitativer Übereinstimmung befinden. Jedenfalls ließe sich das Auftreten der Linie λ 4686 in der Chromosphäre sehr schwer erklären, wenn man Gurneys Theorie verwerfen wollte.

Wenn in der Chromosphäre doppelt ionisiertes Calcium entsteht, muß es, der Schwerkraft gehorchend, niederfallen, weil der Strahlungsdruck auf die Ca^{++}-Atome viel zu gering ist, um die Gravitationskraft aufzuwiegen. Dasselbe muß auch bei der Ionisierung von Wasserstoff stattfinden, sowie dann, wenn das Heliumatom in seinen „Grundzustand" zurückkehrt. Da in der Chromosphäre die Dichte sehr gering (also die „freie Weglänge" sehr groß) ist, so müssen die herabfallenden Atome bedeutende Geschwindigkeiten erreichen, viel größere als die der Temperatur entsprechenden „Molekulargeschwindigkeiten". R. W. Gurney hat nun die Hypothese aufgestellt, daß der Stoß solcher schnellen Atome eine merkliche Rolle bei der Anregung und der Ionisation der Chromosphärengase spielen kann*.

Bekanntlich erstrecken sich in der Chromosphäre ionisierte Gase bis zu größeren Höhen als unionisierte. So z. B. haben C. R. Davidson und F. J. M. Stratton bei der Sonnenfinsternis vom 14. Januar 1926 ionisiertes Calcium bis zur Höhe von 9200 km beobachten können, unionisiertes dagegen nur bis 2500 km**. Eine sonderbare Ausnahme bildet nur Helium: die dem neutralen Heliumatom angehörende Linie λ 5876 konnten Davidson und Stratton bis 7500 km über dem Sonnenrande beobachten, die dem ionisierten Helium angehörende Linie

* R. W. Gurney, Monthl. Not. **88**, 377—379, 1928.

** C. R. Davidson und F. J. M. Stratton, Mem. Roy. Astron. Soc. **64**, 139, 1927, Nr. 4.

λ 4686 dagegen nur bis 2500 km. Wir wollen nun untersuchen, ob nicht die Theorie von R. W. Gurney eine Erklärung dieser sonderbaren Erscheinung geben kann.

Wir nehmen an, daß die Heliumlinien durch Stöße der herabfallenden Ca^{++}-Atome angeregt werden. Weiter nehmen wir an, daß jedes Heliumatom vor einem solchen Stoße unangeregt ist, d. h. sich in seinem „Grundzustande" befindet. Da die Calciumatmosphäre bis 9200 km reicht und die Heliumlinie λ 5876 bis 7500 km, so ist $9200 - 7500 = 1700$ km die minimale Strecke, die ein Ca^{++}-Atom zu fallen hat, um durch seinen Stoß die Heliumlinie λ 5876 anzuregen.

Es sei M_1 die Masse eines Ca^{++}-Atoms, M_2 diejenige eines Heliumatoms, u_1 und u_2 seien die Geschwindigkeiten dieser beiden Atome unmittelbar vor dem Zusammenstoß, W sei die zur Anregung (bzw. Ionisation) eines der Atome notwendige Energie. Diese Anregung (oder Ionisation) erfolgt nur dann, wenn

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}} (u_1 - u_2)^2 \geqq W \qquad (1)$$

ist*. Die Anziehungsbeschleunigung in der Chromosphäre setzen wir gleich $2{,}7 \cdot 10^4$ cm.sec^{-2}, und wenn dort ein Ca^{++}-Atom eine Strecke von 1700 km gefallen ist, muß seine Geschwindigkeit etwa 30,3 km.sec^{-1} betragen. Wir können also $u_1 = 3{,}03 \cdot 10^6$ cm.sec^{-1} setzen.

Die Temperatur der Chromosphäre wollen wir gleich 4000° abs. annehmen; die mittlere „quadratische" Geschwindigkeit der Heliumatome bei dieser Temperatur beträgt etwa 5 km.sec^{-1}. Den heftigsten Stoß seitens der herabfallenden Ca^{++}-Atome werden natürlich jene Heliumatome erleiden, deren „Molekulargeschwindigkeit" im Moment vor dem Zusammenstoß zufällig nach oben gerichtet ist, d. h. entgegen den herabfallenden Ca^{++}-Atomen. Wir können also $u_2 = -5 \cdot 10^5$ cm.sec^{-1} annehmen**. Schließlich setzen wir $M_1 = 6{,}6 \cdot 10^{-23}$ g und $M_2 = 6{,}6 \cdot 10^{-24}$ g, also $\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}} = 3 \cdot 10^{-24}$. Nun erhalten wir aus (1):

$$3 \cdot 10^{-24} [3{,}03 \cdot 10^6 - (-5 \cdot 10^5)]^2 \geqq W$$

oder

$$3{,}738 \cdot 10^{-11} \text{ Erg} \geqq W. \qquad (2)$$

---

* G. Joos und H. Kulenkampff, Phys. ZS. **25**, 258, 1924.

** Die Heliumlinie λ 5876 ist nur bis zu einer Höhe von 7500 km sichtbar. Wir müssen daraus schließen, daß in dieser Höhe der Stoß der Ca^{++}-Atome

Wenn wir die Energie W in Volt $\times$ Elektronen ausdrücken wollen, so müssen wir die linke Seite von (2) durch $1{,}591 \cdot 10^{-12}$ dividieren und erhalten

$$23{,}5 \text{ Volt} \times \text{Elektr.} \geqq W. \tag{3}$$

Dies stimmt sehr gut mit den Beobachtungen von G. Hertz überein, der gefunden hat, daß die Anregungsspannung von λ 5876 gleich 23,0 Volt ist *.

Was die Linie λ 4686 anbetrifft, die dem ionisierten Helium angehört, so ist sie, wie wir schon oben erwähnt haben, nur bis zu einer Höhe von 2500 km beobachtet worden. Zu ihrer Anregung muß das herabfallende Ca^{++}-Atom eine Strecke von wenigstens $9200 - 2500 = 6700$ km durchmessen haben. Wenn wir unsere Berechnungen auf diesen Fall anwenden, so erhalten wir

$$80{,}0 \text{ Volt} \times \text{Elektr.} \geqq W. \tag{4}$$

Dies stimmt sehr gut mit den Beobachtungen von Rau überein, wonach die Anregungsspannung von λ 4686 zwischen 75 und 80 Volt liegt, und zwar so, daß bei 75 Volt noch keine und bei 80 Volt schon volle Intensität zu bemerken ist **.

Wir kommen zu dem Schluß, daß die Theorie von R. W. Gurney sich mit den beobachteten Höhen der Heliumlinien in guter quantitativer Übereinstimmung befindet.

Die oben entwickelte Theorie hat aber auch ihren schwachen Punkt. Wir haben nämlich stillschweigend angenommen, daß bei einem unelastischen Zusammenstoß eines Heliumatoms mit einem Ca^{++}-Atom letzteres weder angeregt noch zu Ca^{+++} ionisiert wird. Eine solche Annahme mag aber vielleicht nur bei einem Teile der Zusammenstöße berechtigt sein.

---

gerade noch knapp zur Anregung von λ 5876 ausreicht. In auch nur etwas größerer Höhe ist die Anregung von λ 5876 selbst unter den günstigsten Bedingungen nicht mehr möglich. Diese günstigsten Bedingungen liegen darin, daß das Ca^{++}-Atom von der obersten Grenze der Calciumatmosphäre (d. h. von 9200 km Höhe) herabfällt und auf ein Heliumatom stößt, dessen „Molekulargeschwindigkeit" im Moment vor dem Zusammenstoß zufällig nach oben gerichtet ist. Dann ist nämlich der Stoß am heftigsten. Natürlich tragen unsere Berechnungen nur einen angenäherten Charakter, da die „Molekulargeschwindigkeit" von 5 km bloß einen Durchschnittswert darstellt. Aber andererseits ist die Zahl der Heliumatome, deren Molekulargeschwindigkeiten bedeutend von $5\,\text{km}\cdot\text{sec}^{-1}$ abweichen, relativ sehr gering, so daß solche Atome wohl kaum eine merkliche Rolle spielen werden.

* ZS. f. Phys. **29**, 24, 1924.

** Dies zitiere ich nach A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Auflage, Braunschweig 1924, S. 521.

Bis jetzt haben wir die Zusammenstöße der Ca^{++}-Atome nur mit unangeregten Heliumatomen in Betracht gezogen (d. h. nur mit solchen, die sich vor dem Zusammenstoß in ihrem „Grundzustande" befanden). Beim Zusammenstoß mit einem bereits angeregten oder gar ionisierten Heliumatom ist eine beträchtlich geringere Energie zur Anregung der Linie λ 4686 nötig. Im Falle eines ionisierten Heliumatoms ist die (theoretische) Anregungsspannung gleich 50,1 Volt*. Im Falle eines Heliumatoms im „metastabilen" Zustande (dessen Niveau um 19,75 Volt über dem Grundniveau liegt) ist die theoretische Anregungsspannung von λ 4686 gleich 54,85 Volt.

Sollten wir nun annehmen, daß in der Chromosphäre sich das Helium hauptsächlich im metastabilen Zustande befindet, so müssen wir auf eine gute quantitative Erklärung dafür verzichten, daß die obere Grenze von λ 4686 gerade um 6700 km und diejenige von λ 5876 gerade um 1700 km niedriger ist als die obere Grenze der Calciumatmosphäre.

Wenn wir jedoch Gurneys Hypothese ganz verwerfen wollten und das Auftreten der Linie λ 4686 in der Chromosphäre auf andere Weise zu erklären suchten, etwa durch thermische oder durch photoelektrische Anregung, so würden wir auf außerordentliche Schwierigkeiten stoßen. Damit ein bereits ionisiertes Heliumatom die Linie λ 4686 emittieren kann, muß sein Elektron von der Grundbahn bis zur 4. Quantenbahn gehoben werden, wozu eine Anregungsspannung von 50,1 Volt notwendig ist. Sogar um das Elektron nur bis zur 2. Quantenbahn zu heben, ist eine Anregungsspannung von 40,5 Volt nötig oder eine Wirkung von Lichtstrahlen, deren Wellenlänge kürzer ist als 305 Å. Eine so kurzwellige Strahlung kann aber im Sonnenspektrum nur eine ganz verschwindend kleine Rolle spielen. Es wäre darum sehr schwierig, das Auftreten von λ 4686 aus der Anregung durch die Photosphärenstrahlung zu erklären.

* A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Auflage, Braunschweig 1924, S. 520.

Berichtigung

zu dem Aufsatz: Über Strahlungsgleichgewicht in den äußeren Schichten der Sterne. II. Eindeutigkeitsbeweis für die Lösung des Problems von Milne, von Eberhard Hopf*.

Auf S. 157 ist in den Zeilen 4, 5, 6, 8, 9 und 10 $\bar{u}^x$ durch $\bar{u}$ zu ersetzen; ferner in Zeile 14 $\bar{u}(\tau)$ zu ersetzen durch $u(\tau)$.

* ZS. f. Phys. **49**, 155—161, 1928.

Beitrag zur Wirkungsweise des Spitzenzählers.

Von **Hans Geiger** und **Otto Klemperer** in Kiel.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juni 1928.)

Es wurden systematische Versuche angestellt, um festzustellen, inwieweit sich die Empfindlichkeit eines Spitzenzählers für verschiedene Strahlenarten durch Variation der elektrischen und geometrischen Bedingungen differenzieren läßt. Die Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Richtung und der Exzentrizität der eintretenden Strahlen wird festgestellt. Auch werden die allgemeinen Bedingungen angegeben, unter denen ein Zähler zwar auf α-Strahlen, praktisch aber nicht auf β-Strahlen anspricht.

§ 1. Einleitung. Preisler* hat in einer Untersuchung über die Reichweiteschwankungen der α-Strahlen einen Spitzenzähler benutzt, der α-Strahlen deutlich registrierte, ohne aber auf einzelne β- oder γ-Strahlen anzusprechen. Die Spannung am Zählergehäuse war dabei negativ und sehr nahe der unteren Grenze, bei der der Zähler überhaupt ansprach. Sie mußte sehr konstant gehalten werden, da oberhalb des richtigen Spannungswertes sich die β-Strahlen bemerkbar machten, unterhalb desselben die α-Ausschläge zu klein wurden.

Die Untersuchung, über die im folgenden berichtet wird, hatte zum Ziele, die allgemeinen Bedingungen im einzelnen zu klären, unter denen der Spitzenzähler zwar auf α-Strahlen nicht aber auf β-Strahlen anspricht. Darüber hinaus sollte festgestellt werden, wie stark exzentrisch und wie schräg die zu zählenden Strahlen in den Zähler eintreten können, ohne daß dieser versagt. Es liegt auf der Hand, daß mit einem reinen α-Zähler, der bei großer Eintrittsöffnung Strahlen aller Richtungen quantitativ zählt, viele Probleme der Streuung von α-Strahlen und der Zertrümmerung von Atomen rasch gefördert werden könnten. So waren die interessanten Versuche von Rose** begrenzt durch die Störungen, welche die β- und γ-Strahlen in dem benutzten Zähler hervorriefen. Aus demselben Grunde ist der Zähler in seiner normalen Form für Versuche über Atomzertrümmerungen von begrenzter Brauchbarkeit. Man ist auf einen reinen α-Strahler (Polonium) angewiesen und muß die Nachteile dieser Strahlenquelle (geringe Intensität, kurze Reichweite) mit in Kauf nehmen***.

§ 2. Unterscheidung zwischen Multiplikations- und Auslösebereich. Bei der Untersuchung der Vorgänge im Zähler kamen wir

* P. Preisler, Dissertation Kiel, 1928.

** D. C. Rose, Proc. Roy. Soc. London **111**, 677, 1926.

*** W. Bothe und H. Fränz, ZS. f. Phys. **43**, 456, 1927.

zu folgendem Ergebnis: bei kleinen negativen Gehäusespannungen wird jedes einzelne von dem Korpuskularstrahl erzeugte Ion durch Stoßionisation um einen bestimmten Faktor vervielfacht. Dieser Multiplikationsfaktor wächst mit zunehmender Zählerspannung und erreicht bei einer kritischen Spannung, die wir die obere Spannungsgrenze des Multiplikationsbereichs nennen wollen, einen maximalen Wert. Von diesem kritischen Spannungswert ab verläuft der Vorgang im Zähler in anderer Weise; denn dann wird durch jeden eintretenden Strahl ein Stromstoß ausgelöst, dessen Größe von der Zahl der primär erzeugten Ionen mehr oder weniger unabhängig ist. Steigert man die Zählerspannung weiter, so wächst damit auch die Größe der Stromstöße rasch an; man kommt aber praktisch bald zu einer Grenze, welche bestimmt ist durch ein häufiges Auftreten spontaner Entladungen, die ohne erkennbare äußere Ursache einsetzen. Die Breite des Spannungsbereichs für Multiplikations- und Auslöseeffekt ist für die einzelnen Zähler sehr verschieden; sie variiert stark mit der Art der Spitze und mit der Natur und dem Druck der Gasfüllung; relativ wenig abhängig ist sie von den Dimensionen des Zählergehäuses. Bei positiver Gehäusespannung fehlt der Multiplikationsbereich ganz.

Daß je nach den speziellen Versuchsbedingungen ein als Multiplikationseffekt bzw. Auslöseeffekt charakterisierbarer Unterschied im Mechanismus des Zählvorgangs zu erwarten ist, hat zuerst Emeléus* klar ausgesprochen. Es wird im folgenden auf Grund von neuem experimentellen Material gezeigt, daß gerade dieser Unterschied für die vorliegende Aufgabe — Herstellung eines reinen α-Zählers — von entscheidender Bedeutung ist.

§ 3. Größe von Multiplikations- und Auslösebereich für verschiedene Zähler. Als Meßinstrument diente ein Fadenelektometer, das bei 150facher Vergrößerung des Fadens einen Ausschlag von 30 mm pro Volt ergab. Dem Elektrometer konnte ein variabler Kondensator parallel geschaltet werden. Fast durchweg wurde ein Zähler von 4 cm Durchmesser benutzt, bei dem die auswechselbare Spitze etwa 1 cm von der Eintrittsöffnung der Strahlen entfernt lag. Untersuchungen wurden mit Luft- und Wasserstoffüllung von 20 bzw. 76 cm Hg-Druck ausgeführt; dabei wurden nacheinander Spitzen mit Kügelchen von 0,08 bis 3 mm Durchmesser eingeführt. Bei noch größeren Kugeln kommt man zu Bedingungen, wie sie der Zählanordnung von Rutherford und Geiger** zugrunde lag.

* K. G. Emeléus, Proc. Cambr. Phil. Soc. **22**, 676, 1925.
** H. Geiger und E. Rutherford, Phil. Mag. **24**, 618, 1912.

Tabelle 1.
Multiplikations- und Auslösebereiche für verschiedene Zähler.

1	2	3	4	5	6	7
		Negative Gehäusespannung			Positive Gehäusespannung	
Art und Druck des Gases	Durchmesser des Kügelchens	Obere Grenze des Multiplikationsbereichs; Faktor: gegen 10^4 Volt	Spannung für Faktor gegen 10^3 Volt	Spannung für Faktor gegen 10^5 (Auslöseeffekt)	Einsatzspannung Volt	Spannung für zehnfachen Wert des Stromes bei Einsatzspannung Volt
Luft 76 cm Hg	0,08 mm Pt	1900	1750	vorher Sp.-A.	1500	1700
	0,21 „ Pt	2750	2500	2800 Volt	2700	3300
	0,45 „ Pt	3750	3100	vorher Sp.-A.	kein Auslöseeffekt	
	1 „ Fe	5600	5000			
	2 „ Fe	7500	6500			
Luft 20 cm Hg	0,08 „ Pt	1100	1050	vorher Sp.-A.	750	800
	0,21 „ Pt	1350	1150	—	1150	1210
	0,45 „ Pt	1700	1600	vorher Sp.-A.	kein Auslöseeffekt	
	1 „ Fe	2400	2100			
	2 „ Fe	3500	3100			
Wasserstoff 76 cm Hg	0,08 „ Pt	1250	1150	vorher Sp.-A.	1000	1100
	0,21 „ Pt	2200	1850	2240 Volt	1700	1850
	0,45 „ Pt	2800	2300	2900 „	kein Auslöseeffekt	
	1 „ Fe	3750	3200	3900 „		
	2 „ Fe	5300	4700	vorher Sp.-A.		
	3 „ Fe	6500	5700			
Wasserstoff 20 cm Hg	0,08 „ Pt	750	700	vorher Sp.-A.	700	760
	0,21 „ Pt	950	900	910 Volt	800	810
	0,45 „ Pt	1350	1300	1380 „	kein Auslöseeffekt	
	1 „ Fe	1900	1700	1950 „		
	2 „ Fe	2750	2500	vorher Sp.-A.		
	3 „ Fe	3100	2600			

Alle wesentlichen Ergebnisse über Multiplikations- und Auslösebereiche sind in Tabelle 1 verzeichnet.

Spalte 3 enthält die oberen Spannungsgrenzen des Multiplikationsbereichs; unterhalb der dort angegebenen Spannungswerte ist der Stromstoß im Zähler der Primärionisation proportional, oberhalb davon ist er von der Stärke der Primärionisation praktisch unabhängig. Die Grenze zwischen beiden Bereichen ist für einen einzelnen Zähler relativ scharf und auf etwa 1 % genau festlegbar. Die Multiplikation an der oberen Grenze des Spannungsbereichs beträgt gegen 10^4 und ist nahezu unabhängig von der Natur und dem Druck des Gases.

Spalte 4 enthält diejenigen Spannungen, bei denen die Multiplikation des Primäreffekts gegen 10^3 betrug, also zehnmal kleiner war als an der

oberen Grenze des Multiplikationsbereichs. Die Zahlen der Spalte 4 sind aber nicht mit derselben Genauigkeit bestimmt wie die Zahlen in Spalte 3. Die Differenz der in den Spalten 4 und 3 gegebenen Zahlen kann als Maß für die Breite des Multiplikationsbereichs gelten.

Spalte 5 macht ersichtlich, wieweit die Spannung über die Multiplikationsgrenze hinaus in das Gebiet des Auslösebereichs gesteigert werden muß, wenn der Stromstoß im Zähler den zehnfachen Wert des maximalen Multiplikationseffekts erreichen soll. Allerdings konnte bei negativer Gehäusespannung der zehnfache Wert nur für den Zähler mit mittelgroßen Kügelchen erreicht werden. Bei den großen und den sehr kleinen Kügelchen traten schon vorher häufige und starke Spontanausschläge (Sp.-A.) auf. Der Multiplikationsbereich geht in diesen Fällen durch einen nur schmalen Auslösebereich in den Bereich der Spontanausschläge über.

Spalte 6. Die Gehäusespannung ist jetzt positiv. Ein Multiplikationsbereich, wie er bei negativer Gehäusespannung beobachtet wurde, fehlt jetzt vollständig und die Wirkungsweise des Zählers ist allein auf einen Auslöseeffekt zurückzuführen. Der Auslösebereich setzt mit wachsender Spannung bei einer ganz bestimmten Grenze (Einsatzspannung) scharf ein; sie wächst linear mit dem Kugelradius an. Unterhalb der Einsatzspannung ist der Stromstoß pro α-Teilchen kleiner als 10^{-13} Amp.-Sek. Bei der Grenze selbst springt er auf etwa 10^{-11} bis 10^{-10} Amp.-Sek. unabhängig von Gasdruck, Gasart und Durchmesser des Kügelchens. Die Einsatzspannungen, die in Spalte 6 angegeben sind, sind gut definiert und lassen sich bei gegebenem Zähler genauer als auf 1 Volt reproduzieren. Bei verschiedenen Zählern, auch wenn sie äußerlich ganz gleich erscheinen, zeigen sich Verschiedenheiten in den gemessenen Zahlen bis zu 10 %.

Spalte 7 läßt erkennen, wie rasch die Stromstoßgrößen anwachsen, wenn die Spannung am Zähler gesteigert wird. Die angegebenen Zahlen entsprechen der Spannung, bei der der Stromstoß etwa zehnmal größer ist als bei der Einsatzspannung.

§ 4. Deutung des Multiplikationsbereichs. Die Tatsache, daß bei negativer Gehäusespannung der Multiplikationsstrom nicht über das 10^4fache der Primärionisation gesteigert werden kann, findet durch die Messungen von W. Müller* eine natürliche Erklärung. Auf Grund seiner Messungen kann nämlich die auch von anderer Seite** ausgesprochene

* W. Müller, Dissertation Kiel, 1928; ZS. f. Phys. **48**, 624, 1928.

** Siehe z. B. H. Holst und E. Osterhuis, Physica **1**, 78, 1921; Phil. Mag. **46**, 1117, 1923; J. Taylor, Phil. Mag. **3**, 753, 1927; ZS. f. Phys. **45**, 620, 1927.

Ansicht als gesichert gelten, daß in einem Gase unter Bedingungen, wie sie bei unseren Versuchen vorlagen, nur die negativen Ionen ionisierend wirksam sind, während die positiven Ionen nur indirekt zur Ionisation beitragen, indem sie beim Auftreffen auf die Elektroden dort Elektronen auslösen. Die Zahl der ausgelösten Elektronen ist aber außerordentlich gering: im Mittel wird erst von etwa 10^4 auftreffenden positiven Ionen ein Elektron frei gemacht. Wie sich dies bei den vorliegenden Versuchen auswirkt, sei an einem Beispiel erläutert: es möge ein Strahlenteilchen in dem Zähler 10^2 primäre Ionen erzeugen; dann werden bei einem Multiplikationsfaktor 10^3 zunächst 10^5 negative Ionen die Spitze und ebensoviele positive Ionen das Gehäuse erreichen. Von diesen 10^5 positiven Ionen werden aber nur etwa 10 Elektronen ausgelöst, die an Stelle der 100 Primärionen treten. Der Multiplikationsstrom klingt also sehr rasch ab. Wenn andererseits der Multiplikationsfaktor 10^4 übersteigt, so ist die Zahl der ausgelösten Elektronen größer als die Primärionisation und der Strom wächst zunächst dauernd an. Liegt der Multiplikationsfaktor dicht vor 10^4, so wäre es wohl möglich, daß der Multiplikationsstrom das 10^4fache der Primärionisation merklich übersteigt. Doch ist der Spannungsbereich, in dem dies vorkommen kann, so schmal, daß er bei den Messungen nicht in Erscheinung tritt.

Das Abreissen der Entladung ist also bei einem Multiplikationsfaktor kleiner als 10^4 allein durch das verschiedene Verhalten der positiven und negativen Ionen erklärbar. Erst bei größerem Multiplikationsfaktor muß zur Erklärung des Abreissens eine besondere Annahme herangezogen werden. Emeléus deutet das Abreissen durch Raumladungseffekte, von anderer Seite werden Oberflächenschichten dafür verantwortlich gemacht.

Bei positiver Gehäusespannung liegen die Verhältnisse insofern anders, als jetzt die positiven Ionen auf eine Metallfläche aufprallen, an der ein elektrisches Feld von der Größenordnung 100000 Volt/cm liegt. Solche starke Felder begünstigen den Elektronenaustritt, so daß, wie Müller zeigte, im Mittel schon von etwa 10^2 auf eine Platinfläche auffallenden positiven Ionen ein Elektron ausgelöst wird. Erzeugt dieses Elektron auf seinem Wege zum Gehäuse 100 Ionen, so wird die Entladung selbständig. Erzeugt aber das Elektron nur einen kleinen Betrag weniger als 100 Ionen, so reißt die Entladung ab, ohne daß sich der Multiplikationsstrom erheblich über das 10^2fache der Primärionisation gesteigert haben kann.

Auch bei der positiven Gehäusespannung bereitet die Deutung des Abreißens der selbständigen Entladung noch einige Schwierigkeit. Be-

merkenswert ist jedenfalls, daß nach unseren Messungen die Entladungen nur bei Spitzen und feinsten Kügelchen abreißen, während es bei größeren Kügelchen schon vor Erreichung der Einsatzspannung zu starken selbständigen Entladungen kommt.

§ 5. Größe des wirksamen Zählraumes. Im vorausgehenden Paragraphen sind für verschiedene Zähler die Spannungen angegeben, bei denen der Multiplikationsstromstoß seinen größten Wert erreicht (Spalte 3 der Tabelle 1). Bei Festlegung dieser Spannungen traten die α-Strahlen durch eine 0,4 mm weite Öffnung axial in den Zähler ein. Wir fragen nun, in welchem Abstande von der Zählerachse und wie schräge die α-Strahlen noch in den Zähler eintreten können, ohne daß der ausgelöste Multiplikationsstromstoß erheblich hinter dem maximalen Werte (bei axialem Eintritt der Strahlen) zurückbleibt. Es ist klar, daß gerade diese Frage für die praktische Verwendbarkeit eines Zählers von ausschlaggebender Bedeutung ist.

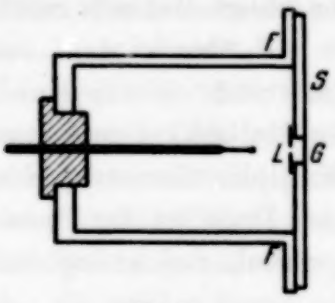


Fig. 1.
Bestimmung der Empfindlichkeit eines Zählers für schräg und exzentrisch einfallende α-Strahlen.

Der benutzte Zähler ist aus Fig. 1 ersichtlich. Die Stirnwand S, welche den Zähler verschloß, konnte zur Veränderung der Eintrittsstelle der α-Strahlen auf dem Flansch F luftdicht verschoben werden. In der 2 mm starken Stirnwand befand sich zentral eine 6 mm weite Bohrung, welche außen mit einem Glimmerblatt G verschlossen war. An der Innenseite war eine nur 0,4 mm weite in ein 0,1 mm dickes Blech gebohrte Lochblende L angebracht, so daß eine wohldefinierte Orientierung der eintretenden Strahlen möglich war.

Qualitativ ergeben sich im Multiplikationsbereich ähnliche Verhältnisse, wie sie im Auslösebereich bereits von anderen Forschern* festgestellt worden sind. Die Multiplikation erfolgt in einem Raum, der etwa kegelförmige Gestalt hat, wobei die Basis in der Stirnfläche des Zählers liegt. Die Ausdehnung dieses Zählraums ist nicht nur stark vom Kugelradius und vom Gasinhalt des Zählers abhängig, sondern variiert vor allem weitgehend mit der an das Zählergehäuse gelegten Spannung, namentlich in Nähe der oberen Grenze des Multiplikationsbereichs. Die Größe des für ein α-Teilchen zu erwartenden Stromstoßes hängt natürlich davon ab, durch welchen Teil des Zählraums das Teilchen hindurchfliegt.

---

* W. Kutzner, ZS. f. Phys. **23**, 117, 1924; W. Bothe, ZS. f. Phys. **37**, 563, 1926.

Je stärker exzentrisch und je schräger die Teilchen eintreten, desto kleiner werden die Stromstöße.

Quantitative Messungen wurden bei der oberen Spannung des Multiplikationsbereichs für verschiedene Kugeln und für verschiedene Gasfüllungen ausgeführt. Die Ergebnisse für Luft sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Bei Wasserstoff zeigten sich praktisch dieselben Verhältnisse.

Tabelle 2. Halbwertsexzentrizität und Halbwertswinkel für verschiedene Zähler bei negativer Gehäusespannung.

1	2	3	4
Art und Druck des Gases	Durchmesser des Kügelchens	Halbwertsexzentrizität an oberer Spannungsgrenze	Halbwertswinkel an oberer Spannungsgrenze
Luft 76 cm Hg . .	0,08 mm Pt	1,5 mm	35°
	0,21 „ Pt	3 „	40
	0,45 „ Pt	5 „	>60
	1 „ Fe	6 „	>60
	2 „ Fe	10 „	>60
Luft 20 cm Hg . .	0,08 mm Pt	1 „	30
	0,21 „ Pt	2 „	30
	0,45 „ Pt	4 „	55
	1 „ Fe	5 „	>60
	2 „ Fe	8 „	>60

Spalte 3 enthält die Halbwertsexzentrizität, d. h. den in Millimeter gemessenen Abstand vom Zentrum der Stirnwand, in dem senkrecht einfallende Strahlen nur mehr den halben Multiplikationsstromstoß erzeugen wie der senkrecht und zentral einfallende Strahl. Man erkennt, daß bei größeren Kugeln die Eintrittsfläche, über die Strahlen gezählt werden, beinahe hundertmal so groß sein kann, als bei den kleinsten Kugeln. Eine weitere Vergrößerung der wirksamen Eintrittsöffnung läßt sich noch dadurch erzielen, daß man die Zählerdimensionen vergrößert. Allerdings scheint hier bald eine Grenze zu sein.

Spalte 4 gibt den Halbwertswinkel, d. h. den Winkel, bei dem die durch die Mitte der Stirnwand eintretenden Strahlen nur mehr den halben Multiplikationsstromstoß erzeugen, verglichen mit den axial durch die Mitte eintretenden Strahlen. Bei gleichzeitig exzentrischer und schräger Inzidenz wird die Winkelabhängigkeit des Stromstoßes stark unsymmetrisch und steigt außerdem mit wachsender Exzentrizität bedeutend an. Man wird daher in Fällen, wo die auszuzählende Strahlung stark divergent ist, die großen Zählöffnungen, welche bei Verwendung größerer Kugeln möglich sind, nicht ausnutzen können.

§ 6. Schlußbemerkung. Wir haben im vorausgehenden gezeigt, daß unter geeigneten Bedingungen die in einem Spitzenzähler entstehenden Stromstöße der Primärionisation proportional sind. Damit ist die Möglichkeit gegeben, einzelne α-Strahlen zu registrieren, ohne daß etwa vorhandene β-Strahlen sich bemerkbar machen*. Denn die Ionisation, die ein α-Strahl in einem Zähler hervorruft, ist nahezu tausendmal so groß als bei einem β-Teilchen. In der Tat ist auch bei Annäherung eines RaC-Präparats an einen solchen Zähler trotz großer α-Ausschläge von β-Strahlen, deren Zahl etwa gleich der Zahl der α-Strahlen ist, nichts zu bemerken. Blendet man die α-Strahlen durch dünne Aluminiumfolie ab, so bleibt der Elektrometerfaden in vollkommener Ruhe. Auch die sonst so störenden natürlichen Effekte fehlen; man wird oftmals eine halbe Stunde beobachten können, ohne einen Ausschlag zu bemerken.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn eine relativ schwache α- oder H-Strahlung registriert werden soll, während gleichzeitig eine intensive β-Strahlung den Zähler durchsetzt. Bei Untersuchungen über die Zertrümmerbarkeit der Atome wird dies im allgemeinen immer der Fall sein.

Fig. 2.
Registrierung von α-Strahlen bei gleichzeitiger intensiver β-Strahlung. Zeitmarken: Sekunden. Erkennbar sind 9 α-Strahlen, gekennzeichnet durch die Steilheit des Anstiegs.

Um ein Urteil über die Verwendbarkeit des Zählers für solche Untersuchungen zu ermöglichen, geben wir in Fig. 2 die Registrierung einer schwachen α-Strahlung, die aufgenommen wurde, während sich 2 cm vor der Zählerstirnwand ein Radiumpräparat (4 mg in Messinghülse) befand. Einzelne β-Strahlen sind selbstverständlich auch jetzt nicht sichtbar; vielmehr ist die Unruhe des Fadens als ein Bild der statistischen Schwankungen der sekundären β-Strahlung zu deuten. Es scheint, daß diese Intensität der β-Strahlung zurzeit etwa die Grenze bedeutet, bei der gleichzeitig vorhandene H-Strahlen, die ja schwächer ionisieren als α-Strahlen, noch nachgewiesen werden könnten.

Kiel, Physikalisches Institut der Universität, Mai 1928.

* Vgl. auch die Versuche von H. Greinacher (ZS. f. Phys. **36**, 364, 1926 und **44**, 319, 1927), welche dieses Ziel auf anderem Wege als hier zu erreichen suchen.

Über die Intensitätsverteilung in Bandenspektren (insbesondere in den Stickstoffbanden).

Von **Gerhard Herzberg** in Darmstadt.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Mai 1928.)

Es wird darauf hingewiesen, daß die von Condon geforderte parabelförmige Intensitätsverteilung in einem Bandensystem nur dann in idealer Weise zu beobachten ist, wenn die Verteilung der Moleküle über die verschiedenen Schwingungszustände im Anfangszustand gleichförmig ist, was im allgemeinen nicht der Fall ist. Es wird daher, besonders wenn die Bindung im Anfangs- und Endzustand ungefähr gleich ist, nach den Franckschen Überlegungen keine solche Intensitätsverteilung zu beobachten sein, bzw. es werden starke Abweichungen davon auftreten. Bei starker Anregung (großer Elektronengeschwindigkeit) kann man jedoch die Condonsche Verteilung annähernd erhalten, im Gegensatz zum Verhalten bei kleinen Elektronengeschwindigkeiten, wie experimentell bei den negativen und positiven Stickstoffbanden festgestellt wird. Dies scheint darauf zu beruhen, daß bei Stößen mit Elektronen großer Gesehwindigkeit die Franeksche Regel durchbrochen wird und dann auch die höheren Schwingungsquanten in größerer Häufigkeit angeregt werden können. Daran schließen sich einige weitere Bemerkungen an.

a) Allgemeine Bemerkungen. Auf Grund von Überlegungen Francks*, die sich ja auch in anderer Richtung als ungemein weittragend erwiesen haben, hat bekanntlich Condon** mit Hilfe halbquantitativer Rechnungen zunächst nach der alten Quantentheorie ein qualitatives Bild von der Intensitätsverteilung in einem Bandensystem geben können. Später haben Condon*** sowie auch Born und Oppenheimer**** gezeigt, daß die Franckschen Überlegungen und damit auch die Ergebnisse über die Intensitätsverteilung in den Bandenspektren auch in der neuen Quantenmechanik ihre Gültigkeit behalten.

Die Condonschen Ergebnisse beruhen bekanntlich darauf, daß es entsprechend den zwei Umkehrpunkten bei der Schwingungsbewegung der Atomkerne (bzw. Rümpfe) im Molekül für jeden Wert der Schwingungsquantenzahl des Anfangszustandes zwei bevorzugte Werte der Schwingungsquantenzahl des Endzustandes bei einem Quantensprung gibt, wenn die Stärke der Bindung bzw. der Verlauf der Kurven der potentiellen Energie im Anfangs- und Endzustand verschieden ist. Wenn sie gleich ist fallen die beiden bevorzugten Werte von n'' bzw. n' zusammen, und zwar

---

* J. Franck, Trans. Faraday Soc. **21**, Part 3, 1925; Zeitschr. f. phys. Chem. **120**, 144, 1926.

** E. Condon, Phys. Rev. **28**, 1182, 1926.

*** Derselbe, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 462, 1927.

**** M. Born und R. Oppenheimer, Ann. d. Phys. **84**, 457, 1927.

ist dann für die intensivsten Banden $n' - n'' = 0$. Daraus folgt nun unmittelbar, daß die intensivsten Banden im Kantenschema eines Bandensystems immer auf einer parabelförmigen Kurve zu erwarten sind, deren Achse im Idealfall rein harmonischer Bindung die Hauptdiagonale des Kantenschemas ist und deren Öffnung um so größer ist, je verschiedener die Stärke der Bindung im Elektronen-Anfangs- und -Endzustand des Bandensystems ist.

Condon hat in der genannten Arbeit eine ganze Reihe von Beispielen diskutiert, die mit seiner Theorie qualitativ übereinstimmen. Immerhin sind in einigen Fällen die Abweichungen von den theoretischen Kurven beträchtlich. Im Falle der Jodabsorptionsbanden sind die Abweichungen so groß, daß man ohne weiteres zu dem Schluß geführt wird, daß hier noch eine andere Ursache mitwirken muß*.

Nun ist klar, daß, was Condon nicht beachtet zu haben scheint, man nur dann in idealer Weise die von ihm geforderte parabelförmige Intensitätsverteilung beobachten wird, wenn in jedem der möglichen Oszillationsquantenzustände des Anfangszustandes des Quantensprungs (Absorption oder Emission) sich ungefähr gleich viel Moleküle befinden. Man erkennt dies ohne weiteres, wenn man zu den zwei extremen Fällen übergeht, wo im Grundzustand oder im angeregten Zustand sich alle Moleküle in einem einzigen bestimmten Schwingungszustand befinden (d. h. in den meisten Fällen der Absorption, bei der Resonanz-Fluoreszenz und bei Anregung mit Elektronen, deren Energie nur zur Anregung des nullten Schwingungszustandes ausreicht). Dann treten ja überhaupt nur Banden einer Vertikal- oder Horizontalreihe des Kantenschemas auf. Zwischen diesen Grenzfällen bestehen alle möglichen Übergänge.

Durch diese Überlegung ist die oben genannte, von Condon bei Jod gefundene Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment ohne weiteres geklärt, denn wenn auch bei Jod im Normalzustand bei der gewöhnlich benutzten Temperatur mehrere Schwingungsquanten angeregt sind, tritt doch die ungleichmäßige Verteilung der Moleküle über die Schwingungsquantenzustände des Anfangszustandes eben darin hervor, daß im wesentlichen nur die ersten Vertikalreihen intensiv auftreten, während auf der Condonschen Parabel überhaupt keine beobachteten Banden liegen.

Aus dem Obigen folgt ohne weiteres, daß für den Fall, daß die Stärke der Bindung im Normalzustand und im angeregten Zustand nicht

* Condon hat an eine Änderung der Einordnung der Jodbanden gedacht, was aber, wie er in einer Korrekturbemerkung hinzufügt, sich als nicht möglich erwiesen hat.

sehr verschieden ist, bei Fluoreszenzanregung mit einem kontinuierlichen Spektrum Banden nur in der Nähe der $0 \rightarrow 0$-Bande auftreten werden (in Emission). Aber auch bei größerer Änderung der Bindung wird man keine ideale Übereinstimmung mit den Condonschen Forderungen zu erwarten haben, sondern systematische Abweichungen finden.

Es fragt sich nun, wie dies bei Anregung durch Elektronenstoß ist. Es ist plausibel und wird auch allgemein angenommen, daß auch in diesem Falle die Franckschen Überlegungen gelten. So haben z. B. Birge und Sponer* die von Hogness und Lunn** gefundene Tatsache, daß in Stickstoff durch Elektronenstoß primär in einem Elementarakt keine Bildung von N^+-Ionen stattfindet, dadurch erklärt, daß im Anfangs- und Endzustand die Bindung nicht sehr verschieden ist. Man hätte also auch in einem solchen Falle eine Beschränkung des ganzen Bandensystems auf die Nähe der Nullinie zu erwarten, und zwar auch dann, wenn die Energie der stoßenden Elektronen an sich zur Anregung höherer Schwingungsquanten ausreicht.

Im folgenden soll nun dieser ganze Fragenkomplex an Hand einiger experimenteller Ergebnisse, die Stickstoffbanden betreffend, noch etwa näher diskutiert werden.

b) Experimentelle Ergebnisse. Auch hier hat sich wieder die elektrodenlose Ringentladung von großem Vorteil erwiesen, nicht nur wegen der Möglichkeit nahezu völliger Freiheit von Verunreinigungen ohne die Unbequemlichkeit der Durchströmungsmethode, sondern vor allem auch deshalb, weil in der elektrodenlosen Ringentladung im Gegensatz zu den gewöhnlichen Entladungen Ionenstoß nicht in Betracht kommt***, so daß die Anregungsverhältnisse viel leichter übersehen werden können.

Es wurde eine ganze Reihe von Aufnahmen in Stickstoff (aus Natriumazid entwickelt) bei verschiedener Anregungsstärke (verschiedener Druck und verschiedene Funkenlänge) gemacht. Ein Teil der dabei auftretenden Erscheinungen ist schon an anderer Stelle beschrieben worden****. Im obigen Zusammenhang interessiert besonders, daß man schon äußerlich drei wesentlich verschiedene Entladungsformen unterscheiden kann, deren Spektren grundverschieden sind. Diese letzteren sind in Fig. 1a, b, c,

---

* R. T. Birge und H. Sponer, Phys. Rev. **28**, 259, 1926.

** T. R. Hogness und E. G. Lunn, Phys. Rev. **26**, 786, 1925.

*** Dies hat kürzlich wieder Mierdel (Ann. d. Phys. **85**, 612, 1928) gezeigt. Ich selbst habe darauf schon in meiner unveröffentlichten Diplomarbeit hingewiesen.

**** G. Herzberg, Ann. d. Phys. und ZS. f. Phys., im Erscheinen.

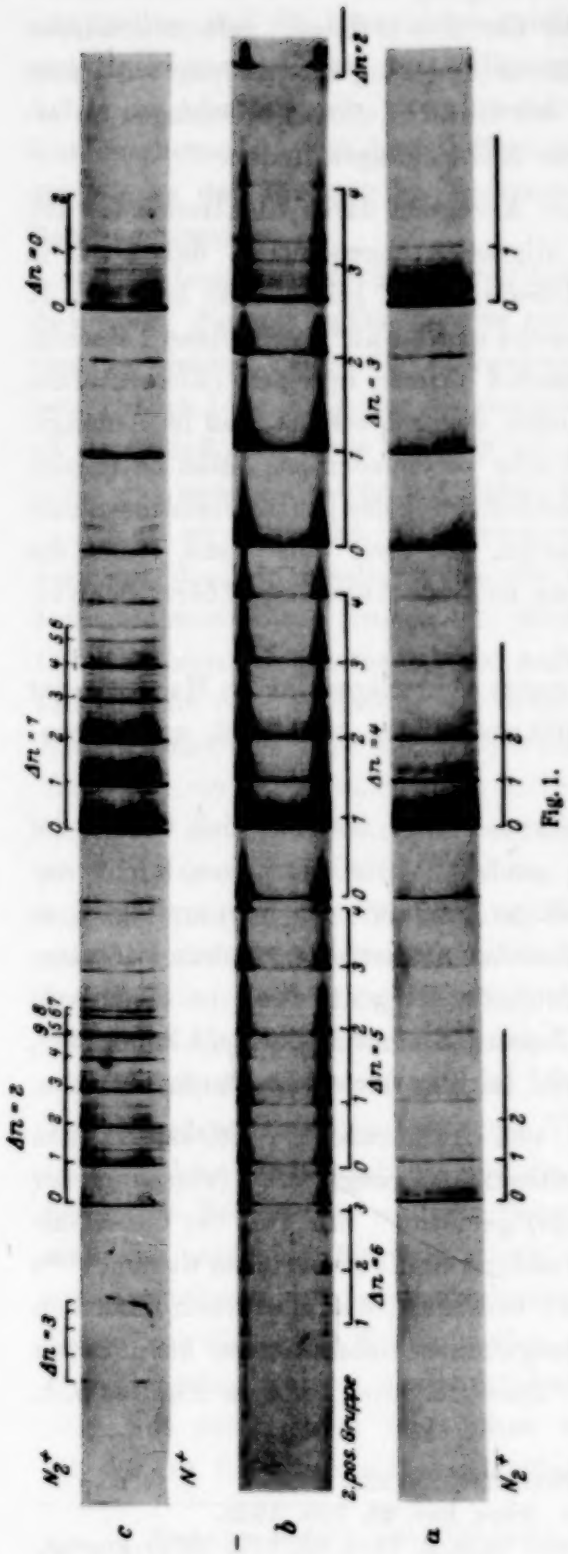


Fig. 1.

wiedergegeben*. Das Spektrum *a* ist für schwache Anregung (hoher Druck und kleine Funkenlänge) charakteristisch, dann, wenn die Entladung noch nicht in dem hellen, weißen Ring besteht**. Sie besteht dann vielmehr in einem rötlichen Ringe mit bläulicher Mitte, und zwar ist sie je nach der Stärke der Anregung verschieden intensiv. Für die rötliche Farbe des äußeren Ringes ist die erste positive Gruppe des Stickstoffs verantwortlich, wie man schon im Taschenspektroskop erkennt. Die zweite positive Gruppe tritt dagegen außer im Gebiet der 0 → 0-Bande, also vor allem in dem mit Glasspektrographen zugänglichen Gebiet, sehr stark gegenüber der negativen Gruppe zurück. Sie ist außerdem, wie die erste positive Gruppe, mehr auf den Rand beschränkt, während die negative Gruppe über dem ganzen Röhrenquerschnitt etwa gleiche Intensität besitzt***. Auch bei der niedrig-

---

* Es sind Aufnahmen mit einem großen Steinheilschen Glasspektrographen. Fig. 1b und c sind schon in der Arbeit über die Struktur der negativen Stickstoffbanden (Ann. d. Phys., im Erscheinen) reproduziert. Sie sind hier, als für das Folgende wichtig, noch einmal zum Vergleich mit wiedergegeben.

** Siehe ZS. f. Phys., im Erscheinen.

*** Dies steht allerdings im Gegensatz zu einer Bemerkung von Mierdel (l. c.).

sten benutzten Anregung (Druck 2,5 mm und Funkenlänge 2 bis 5 mm) behält das Spektrum dieses Aussehen, abgesehen davon, daß es im ganzen mehr auf den Rand beschränkt ist*.

Sobald mit zunehmender Anregung die Entladung in dem hellen, weißen Ringe besteht**, ist das Spektrum wesentlich anders (siehe Fig. 1b). Die zweite positive Gruppe hat dann in dem mit dem Glasspektrographen zugänglichen Gebiet im Gegensatz zu *a* sogar größere Intensität als die negativen Banden, und erst recht im Quarzultraviolett. Die erste positive Gruppe hat dagegen relativ zu den beiden anderen Gruppen an Intensität verloren***. Bei hohem Druck (1,2 mm) ist der helle, weiße Ring sehr schmal und dementsprechend auch die Art des Spektrogramms. Mit abnehmendem Druck wird er immer breiter. Bis etwa 0,05 mm (bei gewöhnlicher Temperatur) bleibt jedoch das Spektrum fast dasselbe.

Bei noch niedrigerem Druck (bis 0,01 mm, d. h. also noch stärkerer Anregung) tritt jedoch die zweite positive Gruppe gegenüber den negativen Banden fast ebenso stark zurück wie bei schwacher Anregung (siehe Fig. 1c). Im Gegensatz zum Verhalten bei letzterer ist jedoch jetzt die

---

* Dieses Vorherrschen der negativen Banden bei hohem Druck (schwacher Anregung) und die stärkere Beschränkung der zweiten positiven Gruppe auf den Rand scheint zunächst der Tatsache zu widersprechen, daß die Anregungsspannung der ersteren viel größer ist als die der letzteren, zumal da doch die Geschwindigkeit der stoßenden Elektronen bei der elektrodenlosen Ringentladung vom Rande zur Mitte hin abnimmt. Man hat jedoch zu berücksichtigen, daß die zur Aufrechterhaltung der Entladung notwendigen Elektronen durch Ionisierung des Gases gebildet werden müssen (diese Ionisierung wird bei der schwächsten Anregung wahrscheinlich in Stufen vor sich gehen). Die deshalb zahlreich vorhandenen N_2^+-Ionen haben eine wesentlich größere Lebensdauer als die angeregten Zustände des Moleküls. Da die zur Anregung der N_2^+-Ionen zur Emission der negativen Banden notwendige Energie sehr gering ist ($\sim$ 3,3 Volt), wird eine Anregung derselben auch da, wo die Elektronengeschwindigkeit gering ist, sehr häufig stattfinden können, häufiger als eine Anregung der zweiten positiven Gruppe. Eine mit dem Obigen im Zusammenhang stehende Erscheinung fand Kneser (Ann. d. Phys. **79**, 585, 1926), der an der Abpumpstelle seiner Entladungsröhre bei Durchströmung eine bläuliche Farbe im Gegensatz zu der orangeroten der Entladung beobachtete. Die erstere war ebenfalls durch die negativen Banden bedingt. Die verhältnismäßig große Lebensdauer der N_2^+-Ionen, die ihnen erlaubt, aus der eigentlichen Entladungsbahn heraus zu diffundieren, steht in Analogie zu der der H^+-Ionen, die in der elektrodenlosen Ringentladung ebenfalls in die Mitte diffundieren und dort durch Rekombination mit Elektronen Anlaß zu einem Wiedervereinigungsleuchten geben (siehe G. Herzberg, Ann. d. Phys. **84**, 565, 1927).

** Der Übergang zu diesem Zustand erfolgt bei 15 mm Funkenlänge (5 cm Zinkkugeln in Leuchtgas) etwa bei 1,2 mm Druck.

*** Siehe die Arbeit über das Nachleuchten des Stickstoffs (ZS. f. Phys., im Erscheinen).

Intensität der ersten positiven Gruppe* sehr gering geworden. Die erste positive Gruppe hat also bei geringer, die zweite bei mittlerer Anregung ein sehr starkes Maximum der Anregungsfunktion.

Trotz der Ähnlichkeit der Aufnahmen bei schwacher und bei ganz starker Anregung besteht doch ein sehr wesentlicher, sofort auffallender Unterschied, der bei Vergleich unter dem Spektrokomparator noch besonders deutlich hervortritt: bei schwacher Anregung ist immer die erste Bande ($n' = 0$) einer Gruppe $\Delta n = \text{const}$ der negativen Banden die weitaus intensivste, während mit zunehmendem n' ein steiler Intensitätsabfall stattfindet; bei starker Anregung dagegen ist jede Gruppe bis zu hohen Gliedzahlen entwickelt bei gleicher Schwärzung** der Banden mit $n' = 0$***. Diese letzteren sind dabei in den Gruppen $\Delta n = 3$ und $\Delta n = 4$ keineswegs die stärksten Banden****. Die große Ausdehnung bei starker Anregung äußert sich vor allem auch in dem Auftreten der früher (l. c.) gefundenen Schwanzbanden, die ja Banden mit hohem n' sind†. Ein Vergleich unter dem Komparator zeigt, daß auch bei mittlerer Anregung (Fig. 1 b) schon die meisten der Banden mit hohem n' auftreten allerdings stark überlagert durch die zweite positive Gruppe. Die Schwanzbanden besitzen dann zwar geringere Intensität als bei starker Anregung.

In Fig. 2 und 3 sind die Intensitäten der Banden in den beiden extremen Fällen (Fig. 1 a und c) in das Kantenschema eingetragen. In Fig. 3 sind die in der schon mehrfach zitierten Arbeit über die Struktur der negativen Stickstoffbanden gemachten Angaben benutzt. Die Werte der Fig. 2 sind in derselben Weise wie dort erhalten worden durch Schätzungen, die auf Aufnahmen mit verschiedener Belichtungszeit beruhen. Die Banden $n' = 0$ besitzen etwa dasselbe Intensitätsverhältnis wie bei starker Anregung, wie ja auch zu erwarten ist. Die große Verschiedenheit der Ausdehnung des Bandensystems bei verschieden starker

---

* Die erste positive Gruppe ist auf den reproduzierten Spektrogrammen nicht zu sehen, da bei der betreffenden Justierung des Spektrographen dieselbe nicht mehr auf die Platte kam. Um diese zu beobachten, wurden auch Aufnahmen bei entsprechender anderer Justierung gemacht.

** Die Aufnahmen sind natürlich verschieden lange belichtet, entsprechend der sehr verschiedenen Intensität der Entladung, bei schwacher Anregung 10 Stdn. (Fig. 1 a), bei starker Anregung 5 Min. (Fig. 1 c).

*** Diesem Umstande sind die in der Arbeit über die Struktur der negativen Stickstoffbanden erhaltenen Ergebnisse zu verdanken.

**** Siehe auch Fig. 2 der genannten Arbeit.

† Auf den wiedergegebenen Spektrogrammen ist nur die der Gruppe $\Delta n = 2$ vorgelagerte sehr schwach zu sehen, die anderen, stärkeren, liegen im Quarzultraviolett, in dem, wie erwähnt, auch Aufnahmen gemacht wurden.

Anregung trotz gleicher Intensität der Banden $n' = 0$ ist aus den beiden Figuren klar ersichtlich. Der Intensitätsabfall ist besonders stark zwischen den Gliedern $n' = 0, 1, 2$ der Gruppen $\Delta n =$ const, bei höherem n' wird er, soweit die Banden überhaupt noch zu beobachten sind, schwächer.

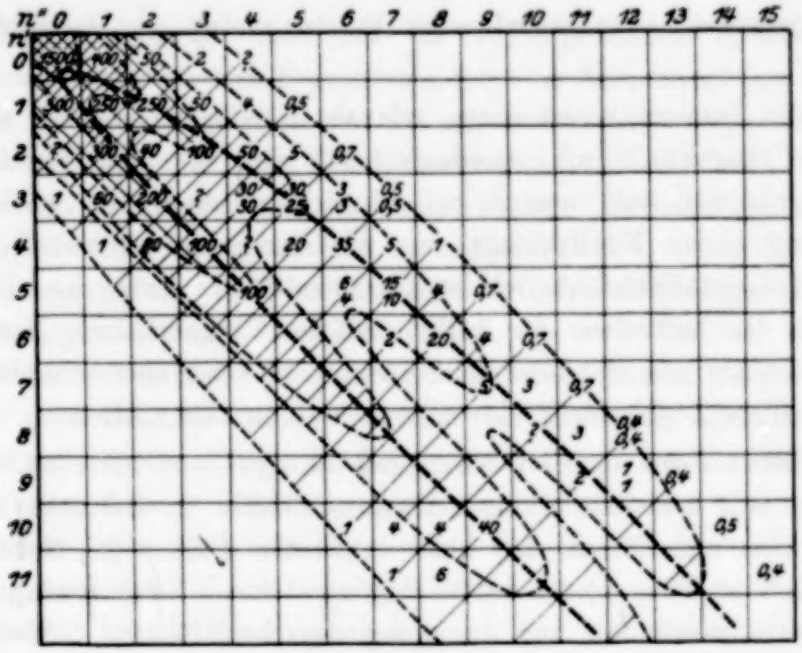


Fig. 2.

Derselbe Effekt der Anregungsstärke ist, wenn auch weniger auffallend, doch deutlich auch an der zweiten positiven Gruppe zu beobachten. Er äußert sich hier zwar nicht darin, daß bei schwacher Anregung die Banden mit $n' = 0$ dominieren, sondern darin, daß, wenigstens im sichtbaren Gebiet, das Intensitätsmaximum in einer Gruppe $\Delta n =$ const mit zunehmender Anregung zu höheren n' rückt. Ein Vergleich der Aufnahmen Fig. 1a und c zeigt z. B., daß in der Gruppe $\Delta n = 5$ das Intensitätsmaximum bei schwacher Anregung zwischen den Banden $n' = 1$ und $n' = 2$, bei starker Anregung zwischen den Banden $n' = 3$ und $n' = 4$ liegt. Auch die anderen Gruppen zeigen Entsprechendes. Dies dürfte auf den Reproduktionen besonders deutlich an dem verschiedenen Intensitätsverhältnis der Banden $n' = 4$ der Gruppe $\Delta n = 5$ und $n' = 0$ der Gruppe $\Delta n = 4$, sowie der Banden $n' = 4$ der Gruppe $\Delta n = 4$ und $n' = 0$ der Gruppe $\Delta n = 3$ zu erkennen sein.

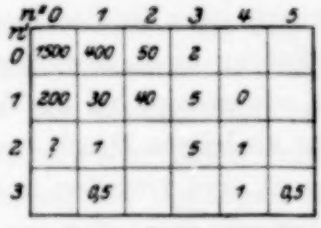


Fig. 3.

Der Effekt zeigt sich schließlich in ganz ähnlicher Weise (Verschiebung des Intensitätsmaximums) auch an der ersten positiven Gruppe, wie hier nicht näher ausgeführt werden soll.

Daß diese Unterschiede nicht daran liegen, daß bei schwacher Anregung die Elektronengeschwindigkeit kleiner ist als die minimale Anregungsspannung* der betreffenden Banden, folgt aus folgenden Umständen:

1. Die Intensitätsverteilung, wie sie in Fig. 1a als für schwache Anregung charakteristisch reproduziert ist, tritt in einem recht großen Anregungsbereich auf, sowohl bei schwächster Anregung (sehr hoher Druck und kleine Funkenlänge), wo die Anregung wahrscheinlich nur durch Häufungseffekte möglich ist, bis zu mittlerer Anregung, die wenig unterhalb des Auftretens der hellen, weißen Ringentladung liegt. Aus dem Verhältnis von Funkenstrecke und Druck kann man mindestens auf das Verhältnis 1 : 10 der Elektronengeschwindigkeit schließen.

2. Selbst wenn die Elektronengeschwindigkeit so klein ist, daß nur Anregung und Ionisierung durch Häufungseffekte in Betracht kommen, überlegt man sich leicht, daß nicht in beiden Fällen (N_2^+-Banden und zweite positive Gruppe) die zur Verfügung stehende Elektronengeschwindigkeit gerade mit der zur Anregung der betreffenden Schwingungsquanten notwendigen Energie übereinstimmen kann.

3. Ein sehr wesentlicher Punkt ist schließlich, daß eine Aufnahme von Kondratjew**, die bei Anregung mit einem definierten Elektronenstrahl von 34 Volt Geschwindigkeit gemacht ist, in bezug auf die Intensitätsverteilung in den positiven und negativen Banden vollkommen mit den von mir bei schwacher Anregung erhaltenen Aufnahmen übereinstimmt. Damit sind alle Einwände, die anführen könnten, daß man Sicheres über die Elektronengeschwindigkeit in der elektrodenlosen Ringentladung nicht aussagen kann, widerlegt, denn die genannte Aufnahme ist, wie gesagt, bei 34 Volt Geschwindigkeit der Elektronen gemacht, bei sehr niedrigem Druck, wo nur Anregung in einem Elementarakt in Frage kommt, und trotzdem werden im Falle der negativen Banden die höheren Schwingungsquanten nur sehr wenig angeregt, bzw. liegt bei der zweiten positiven Gruppe das Maximum bei kleinerem n' als auf meinen Aufnahmen bei starker Anregung. Dasselbe wie der Aufnahme von

---

* Ein sukzessives Auftreten der verschiedenen Banden bei den betreffenden Anregungsspannungen hat H. Sponer (ZS. f. Phys. **34**, 622, 1925) beobachtet.

** V. Kondratjew, ZS. f. Phys. **38**, 346, 1926.

Kondratjew kann man auch den Intensitätsangaben von Kneser* mit Sicherheit entnehmen, der im übrigen auch ausdrücklich feststellt, daß für die negativen Banden in jedem Falle die Intensität der Kanten mit wachsendem n' stark abnimmt, selbst bei 100 Volt Elektronengeschwindigkeit.

c) Folgerungen. Aus den im vorhergehenden Abschnitt besprochenen experimentellen Ergebnissen folgt im Zusammenhang mit dem im ersten Abschnitt Gesagten, daß bei schwacher Anregung (schätzungsweise bis 50 bis 100 Volt Elektronengeschwindigkeit) auch für Anregung durch Elektronenstoß die Franckschen Überlegungen über die Änderung der Schwingungsenergie eines Moleküls bei einem Elektronenquantensprung gelten. Das bedeutet aber für den Fall geringer Änderung der Bindung im Anfangs- und Endzustand, wie z. B. bei den negativen Stickstoffbanden, daß die intensivsten der beobachteten Banden in der Nähe der $0 \rightarrow 0$-Bande liegen, während von hier nach allen Seiten die Intensität sehr rasch abfällt, so daß im besonderen Banden mit höheren n' trotz ausreichender Elektronengeschwindigkeit, wenn überhaupt, nur sehr schwach auftreten (siehe Fig. 1a und Fig. 2). Von einer Intensitätsverteilung nach einer Condonschen Parabel kann in diesem Falle keine Rede sein**. Ist die Bindung im Anfangs- und Endzustand verschieden, so treten bei schwacher Anregung auf jeden Fall starke Abweichungen von der von Condon geforderten Intensitätsverteilung auf (siehe das Verhalten der ersten und zweiten positiven Gruppe).

Der Umstand, daß im Falle der negativen Stickstoffbanden bei starker Anregung nun doch entgegen den Folgerungen aus den Franckschen Überlegungen eine starke Anregung höherer Schwingungsquanten stattfindet und sich infolgedessen die Condonsche parabelförmige Kurve in fast idealer Weise ergibt (siehe die stark gestrichelte Kurve der Fig. 3), zeigt, daß hier noch ein neuer wesentlicher Faktor hinzukommt. Dieser kann darin bestehen, und das erscheint mir als das Wahrscheinlichste, daß bei hoher Elektronengeschwindigkeit die Francksche Regel durchbrochen wird, daß dann auch bei gleicher Bindung im Anfangs- und Endzustand höhere Schwingungsquanten in einem Elementarakt durch Elektronenstoß angeregt werden können. Dafür spricht:

---

* H. O. Kneser, Ann. d. Phys. **79**, 597, 1926.

** Wenn eine solche in Fig. 2 bei den schwächsten Banden doch schwach angedeutet ist, so liegt dies daran, daß bei höheren n' der Intensitätsabfall nicht mehr so rasch erfolgt (s. oben).

1. die Tatsache, daß eben diese besondere Intensitätsverteilung nur bei sehr hohen Elektronengeschwindigkeiten auftritt, wo schon nach der klassischen Theorie den schweren Atomkernen von den Elektronen ein merklicher Impuls erteilt werden kann;

2. die Tatsache, daß diese Anregung höherer Schwingungsquanten trotz des niedrigen Druckes, wo im wesentlichen nur Anregung in einem Elementarakt in Frage kommt, auftritt.

Eine andere Möglichkeit zur Erklärung der Anregung höherer Schwingungsquanten ist die, daß bei der intensiven Anregung (die Entladung ist ungemein hell, vgl. das oben angegebene Belichtungsverhältnis) die Moleküle nach ihrem Übergang in den Grundzustand, bevor sie die dabei eventuell erworbene Schwingungsenergie durch Stöße zweiter Art oder an die Wand abgegeben haben, wieder angeregt werden, wodurch dann nach und nach auch die höheren Schwingungsquanten bei einer größeren Anzahl von Molekülen angeregt werden können. Diese letztere Möglichkeit erscheint jedoch deshalb nicht so wahrscheinlich, weil bei dem niedrigen Druck (0,01 mm) die freie Weglänge mit den Gefäßdimensionen vergleichbar wird, man also annehmen müßte, daß die Anzahl der anregenden Elektronen von der Größenordnung der Zahl der vorhandenen Moleküle ist und ferner, weil ja schon die Anregung eines Schwingungsquantums nach der Franckschen Regel und, wie sich auch aus dem Verhalten bei schwacher Anregung ergibt, bei N_2^+ sehr unwahrscheinlich ist*.

Wie dem aber auch sei, Tatsache ist, daß hier, bei starker Anregung jedenfalls, die höheren Schwingungsquanten in ganz beträchtlicher Intensität angeregt werden. Es ist deshalb auch, wie schon l. c. erwähnt, durchaus möglich, daß auf diesem Wege eine Dissoziation von N_2^+ allein durch Steigerung der Schwingungsquanten des angeregten Elektronenzustandes wirklich stattfindet, trotzdem die Stärke der Bindung im angeregten und unangeregten Zustand ungefähr gleich groß ist (s. oben).

Zur besseren Veranschaulichung der Intensitätsverteilung in einem Bandensystem ist es vielleicht zweckmäßig, die Banden gleicher Intensität durch Kurven („Höhenlinien") zu verbinden und die Zwischenräume zwischen diesen entsprechend zu schraffieren. Man erhält dann, wie es im Falle der negativen Stickstoffbanden in Fig. 3 zu sehen ist, einen parabelförmigen Höhenzug, dessen Kamm die Condonsche Parabel ist. Im Scheitel hat dieser Höhenzug die größte Höhe. Die Stärke des

* Vgl. d. Nachtrag b. d. Korr.

Abfalles mit wachsendem Abstand von diesem ist von der Verteilung der Moleküle über die Schwingungszustände des Anfangszustandes abhängig. Dieser Abfall ist in Fig. 3 verhältnismäßig gering. Die Lücke im unteren Zweige der Parabel ist dadurch bedingt, daß die Kantenintensitäten geschätzt wurden und in diesem Bereich die Kanten bei sehr hohem m liegen, bzw. überhaupt nicht vorhanden sind (siehe l. c.). Durch diese Wanderung der Kanten ist auch ein Teil des genannten Abfalles und andere kleinere Unstimmigkeiten zu erklären*. Nach beiden Seiten jedes Zweiges des Höhenzuges ist der Intensitätsabfall, wie die Figur zeigen dürfte, sehr steil. Dieser steile Abfall tritt in den bisherigen Angaben über die Intensität der negativen Stickstoffbanden (siehe z. B. Merton und Pilley**) gar nicht hervor, ist aber in diesem wie in anderen Fällen sicher vorhanden.

Entsprechendes wie für die negativen Stickstoffbanden gilt, wie gesagt, für die erste und zweite positive Gruppe, nämlich eine stärkere Anregung höherer Schwingungsquanten bei größerer Elektronengeschwindigkeit, also eine Durchbrechung der Franckschen Regel in diesem Falle.

Es ist zu vermuten, daß auch in anderen Fällen, wo bisher höhere Schwingungsquanten nicht beobachtet wurden, durch Benutzung sehr starker Anregung (Elektronengeschwindigkeit), insbesondere bei Verwendung der elektrodenlosen Ringentladung, eine Ausdehnung der Bandensysteme möglich ist.

Das Auftreten der Banden von hohem n' bei den CN-Banden bei Anregung durch aktiven Stickstoff (siehe Jenkins***) ist dadurch zu erklären, daß hier die bei dem Dreierstoß zur Verfügung stehende Energie etwa gleich ist der zur Anregung der höheren Schwingungsquanten notwendigen Energie. Nach dem Prinzip der Resonanz bei Stößen zweiter Art wird dann möglichst die ganze zur Verfügung stehende Energie zur Anregung verwandt, wodurch dann die Banden mit höherem n' verstärkt auftreten. Daß hier ebenfalls die Francksche Beschränkung der Änderung von n nicht gilt, ist, abgesehen davon, daß ihre Gültigkeit bei Stößen zweiter Art an sich schon unwahrscheinlich ist, dadurch besonders plausibel, daß bei der Vereinigung der beiden N-Atome ein Übergang

---

* Aus diesem Grunde und da doch die Verteilung der Moleküle über die verschiedenen Schwingungsquanten nicht gleichmäßig ist, wurde davon abgesehen, genauere Intensitätsmessungen zu machen und nach dem Condonschen Verfahren die theoretischen Kurven maximaler Intensität zu ermitteln.

** T. R. Merton und J. G. Pilley, Phil. Mag. **50**, 195, 1925.

*** F. A. Jenkins, Phys. Rev. **31**, 539, 1928.

von hohem zu niedrigem n stattfindet*. Durch die Resonanz bei Stößen zweiter Art dürften auch die Beobachtungen von Merton und Pilley (l. c.), die bei Stickstoff in Helium von hohem Druck die negativen Banden gegenüber dem früheren Stande viel weiter ausdehnen konnten**, und ferner die Intensitätsverschiebungen in der ersten positiven Gruppe, die Johnson*** bei starkem Argonzusatz beobachtete, zu erklären sein.

Analog zu der oben besprochenen Durchbrechung der Franckschen Regel für die Änderung der Schwingungsquantenzahl bei Quantensprüngen bei großer Elektronengeschwindigkeit scheinen auch die Auswahlregeln für die Änderung der Rotationsquantenzahlen ($\Delta m = \pm 1$ und 0) bei hohen Elektronengeschwindigkeiten nicht mehr streng zu gelten. So findet Childs**** in der Heliumbande λ 4650 das Intensitätsmaximum bei höheren m liegen, als sich aus der aus dem Dopplereffekt bestimmten „wahren" Temperatur des Gases ergibt, und zwar bei stärkerer Anregung (coil discharge) bei noch höherem m als bei schwächerer Anregung (transformer discharge). Ähnliches scheint auch bei den oben besprochenen Aufnahmen der negativen Stickstoffbanden der Fall zu sein. Die Nullinie tritt nämlich bei schwacher Anregung sehr deutlich hervor, während sie bei starker Anregung kaum zu erkennen ist, da sie dann durch die Glieder mit hohem m des P-Zweiges überlagert ist. Ich hoffe, darauf später zurückkommen zu können.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für die Überlassung des großen Steinheilschen Glasspektrographen, mit dem ein Teil der Aufnahmen gemacht wurde, der Helmholtz-Gesellschaft für die Überlassung des Spektrokomparators, mit dem die Spektren ausgemessen und verglichen wurden.

Ferner möchte ich der Studienstiftung des Deutschen Volkes wiederum für ihre Unterstützung herzlich danken.

Schließlich ist es mir eine besondere Pflicht, Herrn Professor Dr. H. Rau für sein ständiges Interesse und seine dauernde Anregung und Unterstützung aufs herzlichste zu danken.

---

* Umgekehrt kann man das vielleicht wiederum als ein Argument für die Sponersche Deutung des Nachleuchtens ansehen (siehe l. c.).

** Wenn auch nicht so weit wie oben.

*** R. C. Johnson, Phil. Mag. **48**, 1069, 1924.

**** W. H. J. Childs, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 296, 1928.

Nachtrag bei der Korr.: Bei einem Besuch in Göttingen hatte ich Gelegenheit, unter anderem auch die oben erörterten Fragen mit Herrn Prof. Franck und seinen Mitarbeitern zu besprechen. Herr Prof. Franck ist der Meinung, daß die Verschiedenheit der Intensitätsverteilung bei schwacher und starker Anregung nicht dadurch zu erklären ist, daß bei starker Anregung direkt die höheren Schwingungsquanten angeregt werden, wie es oben als das Wahrscheinlichste angenommen wurde, sondern daß die Anregung der höheren Schwingungsquanten des Anfangszustandes (Emission) auf dem Umwege über einen höher gelegenen Elektronenzustand des Moleküls erfolgt, in dem die Stärke der Bindung wesentlich anders als im ersteren ist. Die meisten der obigen Überlegungen werden dadurch jedoch nicht geändert.

Die gefundenen Unterschiede in der Intensitätsverteilung einer Einzelbande erklärt Prof. Franck dadurch, daß bei schwacher Anregung infolge des hohen Druckes sehr rasch die durch Elektronenstoß etwa angeregte Rotationsenergie in Translationsenergie umgewandelt wird. In beiden Fällen geht er von dem Gedanken aus, daß eher bei großer als bei kleiner Elektronengeschwindigkeit eine Ähnlichkeit im Verhalten bei Anregung mit Licht und bei Anregung mit Elektronenstoß zu erwarten ist.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Franck für sein freundliches Interesse an meinen Arbeiten herzlich zu danken.

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Zürich.)

Struktur und Aktivierung der Molekel des Formaldehyds.

Eine Analyse auf Grund des ultravioletten Absorptionsspektrums des Dampfes.

Von **Victor Henri** und **Svend Aage Schou** in Zürich.

Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Mai 1928.)

Das ultraviolette Absorptionsspektrum des Formaldehyddampfes besteht aus 35 bis 40 Banden zwischen 3700 und 2500 Å; das Maximum der Absorption befindet sich bei 2935, wie für andere Aldehyde. Diese Banden lassen sich in elf Gruppen von je drei bis vier Banden einteilen. Die Banden der ersten sieben Gruppen bestehen aus sehr feinen Linien, die der Rotation der Molekel entsprechen. Die weiteren Gruppen von Banden sind verschwommen und kontinuierlich, sie entsprechen der prädissoziierten Molekel. Die Analyse der Feinstruktur der Banden hat gezeigt, daß man eine doppelte Feinstruktur hat, welche gedeutet wird durch eine doppelte gequantelte Rotation der Molekel, entsprechend den zwei verschiedenen Trägheitsmomenten J und K, das erste für die Symmetrieachse, also C—O-Achse der Molekel, das zweite senkrecht zu dieser. Aus der Analyse der Banden lassen sich die beiden Trägheitsmomente berechnen, man findet für die normale Molekel $J_0 = 1{,}38 \cdot 10^{-40}$, $K_0 = 23 \cdot 10^{-40}$. Aus diesen Werten kann man ein Modell der Formaldehydmolekel aufstellen. Es ist eine Y-Molekel mit folgenden Entfernungen zwischen den Atomen: H—H $= 1{,}38 \cdot 10^{-8}$ cm, C—O $= 1{,}09 \cdot 10^{-8}$ und C—H $= 1{,}3 \cdot 10^{-8}$ cm. Die sukzessiven Bandengruppen entsprechen steigenden Vibrationsanregungen der Molekel. Die Verteilung der Banden läßt sich genügend gut durch folgende Formel darstellen:

$$\nu = 27'880{,}8 + (p' - p_0) \cdot 1231{,}3 + p_0\,(1231{,}3 - 1572{,}3) - p'^2 \cdot 8 + (q' - q_0) \cdot 398 + q_0\,(398 - 441) + q'\,(p' - p_0) \cdot (398 - 441),$$

wo p', p_0, q', q_0 ganze Zahlen sind; die sukzessiven Bandengruppen entsprechen den Werten $p' - p_0 = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$. Die Molekel des Formaldehyds besitzt also zwei Schwingungsperioden, und zwar für die normale Molekel $\alpha_0 = 1572{,}3$ und $\beta_0 = 441\ \mathrm{cm}^{-1}$ und für die angeregte Molekel $\alpha' = 1231{,}3$ und $\beta' = 398\ \mathrm{cm}^{-1}$. Die nähere Diskussion zeigt, daß die α-Periode den Schwingungen der C—O-Atome und die β-Periode den H—H-Atomen entsprechen. Bei der Anregung der Molekel verkleinern sich die Schwingungszahlen und das Trägheitsmoment der Molekel vergrößert sich, es werden also bei der angeregten Molekel die Entfernungen der Atome vergrößert. Die Bandenstruktur zeigt, daß man ein Triplettsystem hat, die Linien lassen sich in jeder Bande nach neun Parabeln sehr genau einordnen. Die Aufspaltung dieser Triplette ist von dem Schwingungszustand der Atome unabhängig. Diese Aufspaltung ist fast gleich derjenigen, die man bei dem Emissionsspektrum der CO-Molekel beobachtet. Die Diskussion der Elektronenanregungen der CO-Molekel hat gezeigt, daß sie analog dem Mg-Atom ist und daß die normale CO-Molekel sich im ^1S-Zustande befindet. Diese Annahme hat es erlaubt, eine neue Absorptionsbande des CO vorauszuberechnen bei $\lambda = 2060{,}6$ und eine solche Bande wurde auch experimentell gefunden bei $\lambda = 2060{,}8$. Diese neue Absorptionsbande entspricht der Interkombinationsbande

$^1S - {}^3P$. Eine Analyse der Elektronenzustände der Formaldehydmolekel hat zur Annahme geführt, daß sie eine quadrivalente Molekel ist; die normale Molekel befindet sich im ^3P-Zustande. Die Molekel des Formaldehyds geht nach sieben sukzessiven Vibrationsanregungsstufen in einen prädissoziierten Zustand über. Es ist eine Zusammenstellung der prädissoziierten Zustände einer Reihe verschiedener Molekeln gegeben. Durch Erhöhung der Temperatur tritt die Prädissoziation für eine schwächere Anregung als bei der gewöhnlichen Temperatur ein. Es ist dies ein allgemeines Resultat. In Lösung ist Formaldehyd in Wasser vollständig hydratisiert, dagegen in Hexan bei tiefer Temperatur ist es noch im monomolekularen Zustande gelöst.

Einleitung.

Es ist schwierig, eine mehr als zweiatomige Molekel zu finden, bei der man das ultraviolette Absorptionsspektrum vollständig analysieren kann, um auf Grund dieser Analyse die Struktur der Molekel, deren Elektronen, Vibrations- und Rotationsanregungsstufen und deren Stabilität zu bestimmen.

Bei den zweiatomigen Molekeln ist die Erforschung dieser Fragen in den letzten Jahren ziemlich weit vorwärts gedrungen; bei den drei-, vieratomigen und noch komplizierteren Molekeln begegnet man sehr oft einer großen Verwicklung des Spektrums. So sind z. B. die Absorptionsspektra von CS_2, SO_2, NO_2 sehr kompliziert gebaut und man bekommt nur eine teilweise Aufklärung von deren Struktur. Diese Spektra sind im hiesigen Institut von dem einen von uns mit Harris und Motschan untersucht und werden demnächst publiziert.

Von den vieratomigen Molekeln sind drei verschiedene untersucht: das Formaldehyd H_2CO von uns, das Phosgen Cl_2CO und Thiophosgen Cl_2CS von dem einen von uns mit Howell.

Unter der sehr großen Anzahl verschiedenster Absorptionsspektra, die untersucht wurden, ist dasjenige des Formaldehyds das schönste, die zahlreichen Banden sind gut getrennt und zeigen eine sehr schöne Feinstruktur. Man kann also nach diesem Beispiel sowohl die Rotationsspektren, wie das Vibrationsspektrum und deren gegenseitige Beeinflussung gut untersuchen. Man hat hier einen Fall, bei dem man tief in die Analyse der Struktur einer komplizierteren Molekel eindringen kann.

1. Vorbereitung des reinen Formaldehyds und Erhalten des Absorptionsspektrums. Käufliches Polyoxymethylen (Kahlbaum) wurde nach der von Harries* angegebenen Methode — in etwas abgeänderter Form — gereinigt. Bei vorläufigen Versuchen hatte es sich gezeigt, daß das polymere Produkt bei gelinder Erhitzung im Vakuum

* Harries, Ber. d. D. Chem. Ges. **34**, 635, 1901.

beträchtliche Mengen von Wasser abgibt. Das Paraldehyd wurde dann in einen Apparat ganz aus Glas, das mit geschliffenen Verbindungsstellen aus einem Kolben, einem sehr weiten Verbindungsrohr und einem Kondensationsgefäß bestand, gebracht. Nach Evakuierung wurde der Kolben schwach erhitzt, wobei eine beträchtliche Menge Wasser sich in dem obersten Teil des Kolbens kondensierte, welche mittels einer Flamme aus dem Apparat ausgetrieben wurde. Dieser Prozeß wurde wiederholt, bis eine Abgabe von Wasser nicht beobachtet werden konnte, worauf stärker erhitzt und das Kondensationsgefäß in Äther — CO_2 gekühlt wurde. Nach Entfernung der Kältemischung polymerisierte das überdestillierte Formaldehyd schnell, und das so gewonnene Produkt ist, was wir in den Versuchen als „Trioxymethylen" verwendet haben.

Es ist nicht möglich, Formaldehyd als Gas in monomolekularer Form lange aufzubewahren, auch ist es nicht möglich, wegen teilweiser Polymerisation dasselbe mittels Druckmessungen genau zu dosieren. Eine genau abgewogene Menge Trioxymethylen (2 bis 30 mg) wurde in ein kleines Ansatzröhrchen eingeführt, dieses war mit dem Absorptionsrohr verbunden und alles gut evakuiert. Das Absorptionsrohr hat eine Länge von 100 cm, einen Durchmesser von 4 cm und ist mit planparallelen Quarzfenstern geschlossen. Man erwärmt vorsichtig das Röhrchen mit Trioxymethylen und der sich bildende Formaldehyddampf füllt das Absorptionsrohr. Wenn die ganze Apparatur sehr rein und sehr gut evakuiert ist, so bleibt der Dampf, ohne sich zu polymerisieren, während der Aufnahmen des Spektrums. Für Messungen bei höheren Temperaturen haben wir ein Absorptionsrohr ganz aus Quarz von 100 cm Länge, welches sich in einem elektrischen Ofen befindet, benutzt. Dieses Rohr hat zwei angeschmolzene planparallele Quarzfenster.

Als Lichtquelle für das kontinuierliche ultraviolette Spektrum benutzten wir einen Funken von hoher Frequenz (wenigstens 1 Million) zwischen Cu- oder Al-Elektronen im destillierten Wasser.

Der Primärstrom im Induktorium (30 cm) hat 220 Volt und 10 Amp.

Für die Ausmessung der Linien wurde, als Vergleichsspektrum, der kondensierte Eisenfunken mit Selbstinduktion neben dem Dampfspektrum photographiert. Die Messungen sind in λ in internationalen Ångströmeinheiten in Luft und in $1/\lambda$ in cm^{-1} auf Vakuum reduziert.

Das Spektrum wurde mit einem großen E_1-Hilgerspektrograph (Littrowsystem) photographiert. Dieses erlaubt, im Ultravioletten die Linien bis auf $^1/_{50}$ Å genau zu messen.

2. Allgemeine Beschreibung des Absorptionsspektrums. Bei einer Schichtdicke von 100 cm und einer Menge von 4 mg Formaldehyd im Liter erhält man ein Absorptionsspektrum, welches zwischen 3550 und 2800 Å eine Anzahl von 10 bis 15 schwachen Banden zeigt. Wenn man die Menge des Formaldehyds steigert, und zwar bis zu etwa 60 mg pro Liter, so bekommt man eine größere Anzahl von Banden, die sich nach dem Sichtbaren bis 3700 Å und nach dem Ultraviolett bis etwa 2500 Å erstrecken. Die Banden werden intensiver, immer breiter und breiter, einige von ihnen überlagern sich und schmelzen zusammen. Das Maximum der Absorption liegt bei der Bande *F*, die ihre intensivste Absorptionslinie bei 2935 Å besitzt; es entspricht ungefähr der Lage des Maximums für den Acetaldehyd.

Die Banden, welche man so bekommt, lassen sich bei näherer Betrachtung in Gruppen einteilen; man sieht nämlich Ähnlichkeiten im

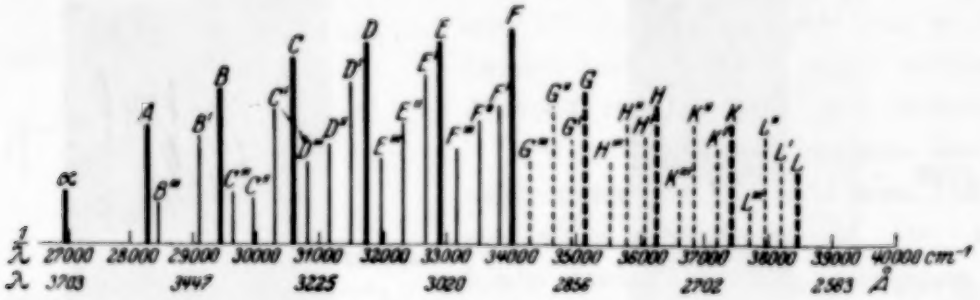


Fig. 1.

Bau und in der Intensität gewisser Banden, welche sich ziemlich periodisch wiederholen, und zwar besonders deutlich, wenn man den Teil des Spektrums betrachtet, der nach dem sichtbaren Ende liegt.

So kommt man zu einer ersten Klassifizierung der Banden, die wir nach folgendem Schema einordnen:

α A
B''' B' B
C''' C'' C' C
D''' D'' D' D
E''' E'' E' E
F''' F'' F' F
G''' G'' G' G
H''' H'' H' H.

Hierzu kommen noch Gruppen der *K*-Glieder, *L*-Glieder, *M*- und wahrscheinlich auch noch *N*-Glieder.

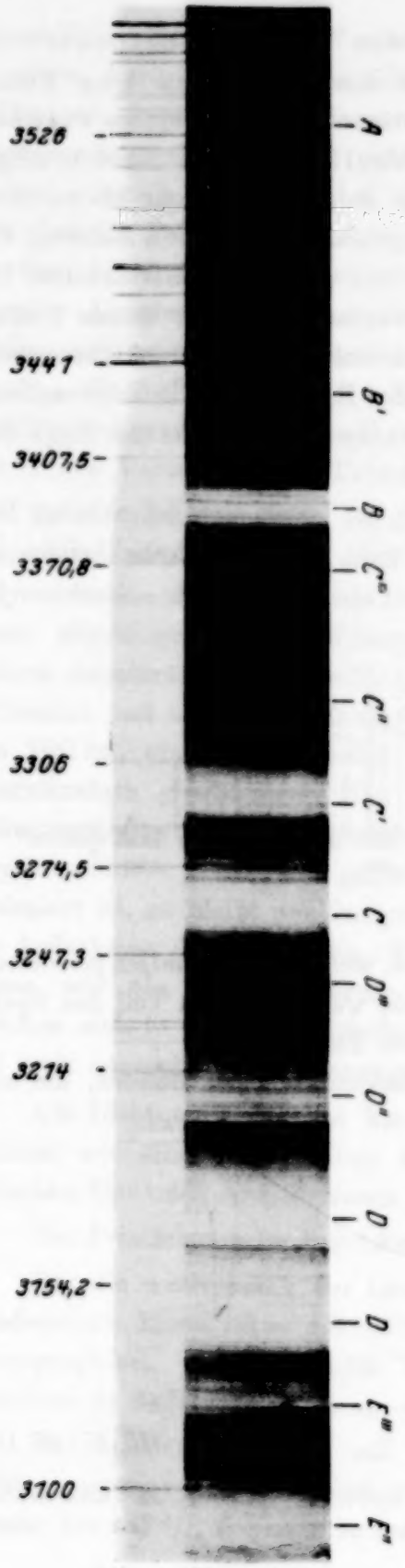

3526
3447
3407,5
3370,8
3306
3274,5
3247,3
3214
3154,2
3100
A
B'
B
C'''
C''
C'
C
D''
D''
D
D
E'''
E''

Fig. 2a.

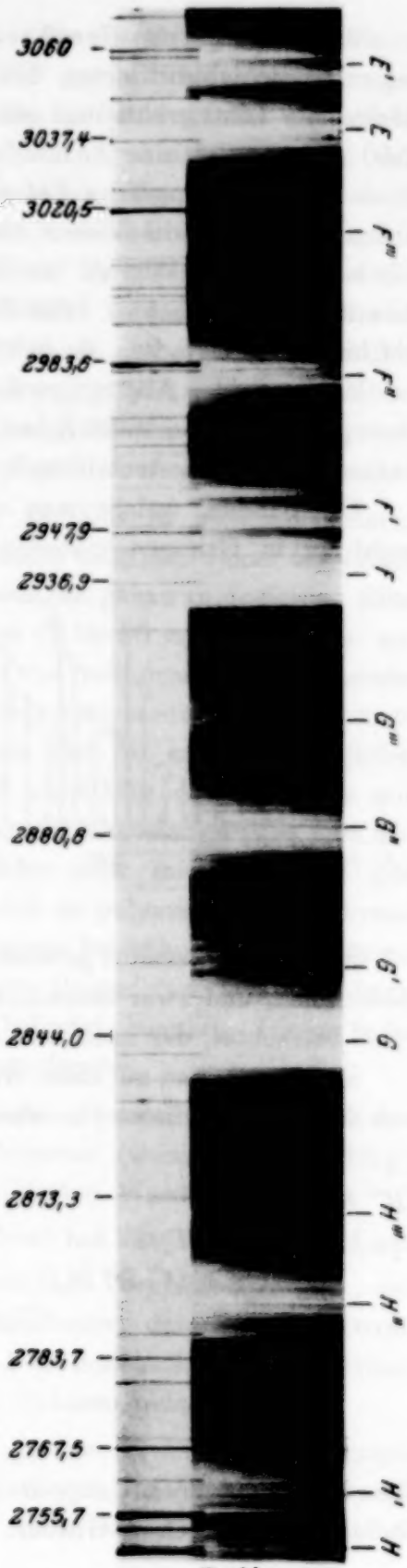

3060
3037,4
3020,5
2983,6
2947,9
2936,9
2880,8
2844,0
2813,3
2783,7
2767,5
2755,7
E'
E
F'''
F''
F'
F
G'''
G''
G'
G
H'''
H''
H'
H

Fig. 2b.

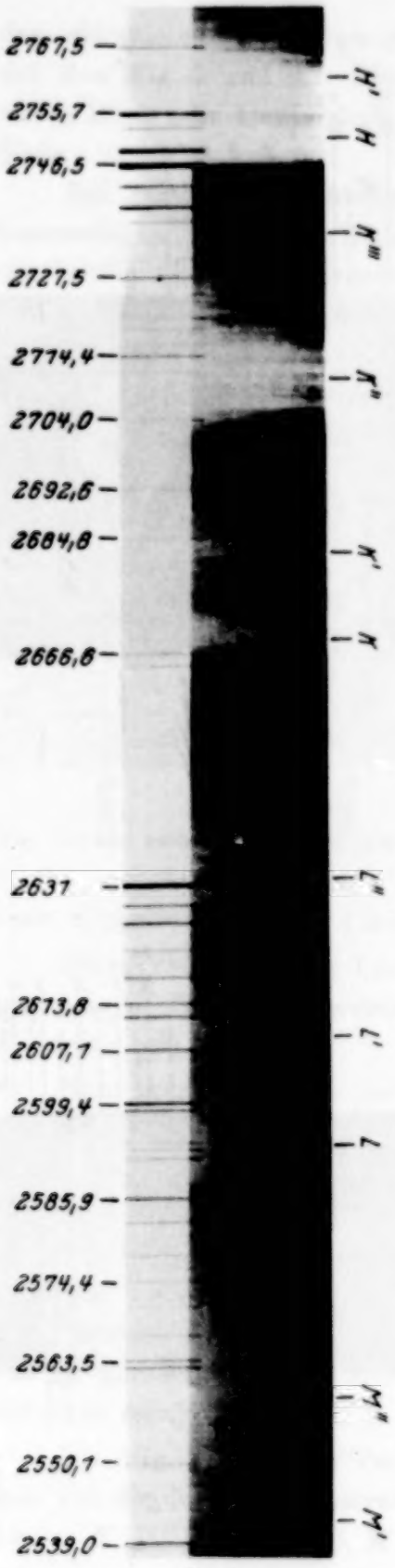


Fig. 2c.

Dabei sind die Banden *A*, *B*, *C*, *D*, *E*, *F*, *G* und *H* die stärksten, dann kommen als nächste nach der Intensität die einfach gestrichenen Banden; die zwei- und dreifach gestrichenen sind die schwächsten.

Die Fig. 1 gibt eine schematische Darstellung der Verteilung der Banden, dabei sind als Abszisse die Wellenzahlen $1/\lambda$ in cm^{-1} genommen.

Die Fig. 2 gibt eine Übersicht des ganzen Spektrums, die verschiedenen Banden sind mit den entsprechenden Buchstaben bezeichnet.

Man sieht also, daß das Spektrum aus 10 bis 12 Gruppen von je vier Banden besteht, die in einem mittleren Abstand von 130 bis 150 Å auftreten.

Wenn man die einzelnen Banden näher untersucht, so sieht man, daß sie aus einer großen Anzahl von sehr feinen Linien bestehen, besonders für die Banden der Gruppen α bis *H*.

Die zwei Fig. 3 und 4 geben Vergrößerungen der Banden *B* und *D*, wo man deutlich diese Feinstruktur und den komplizierten Bau der Banden sieht.

Es handelt sich jetzt darum, diese Struktur zu analysieren.

3. Analyse der Struktur der einzelnen Banden. Jede Bande besteht aus einer großen Anzahl von feinen Linien; für gewisse Banden konnten wir mehr als 100 Linien genau messen, welche sich auf eine Länge von 300 cm^{-1}, also etwa 30 Å erstrecken. Diese Linien sind am intensivsten in dem mittleren Teil jeder Bande und gehen mit absteigender Intensität nach

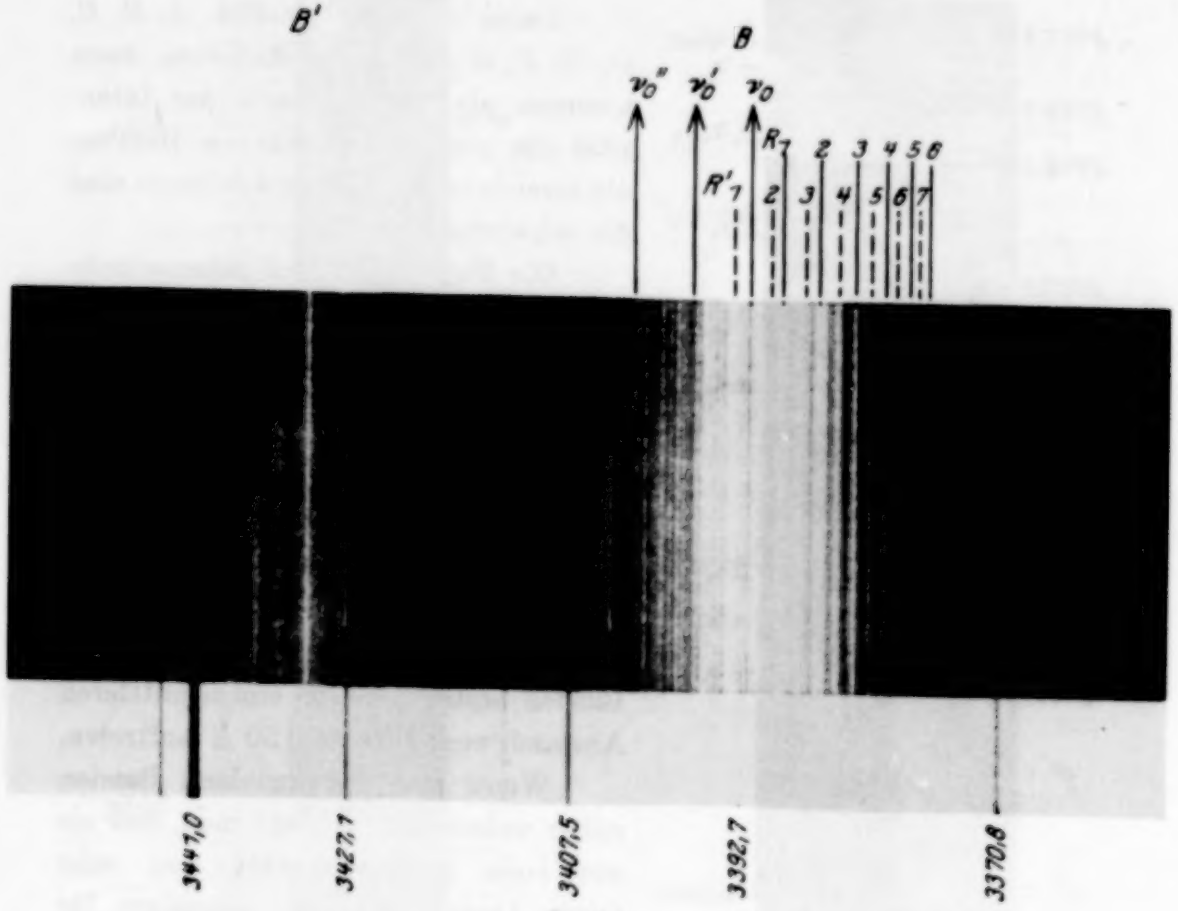

B'
B
ν_0''
ν_0'
ν_0
R 1 2 3 4 5 6 7
R' 1 2 3 4 5 6 7
3447,0
3427,1
3407,5
3392,7
3370,8

Fig. 3.

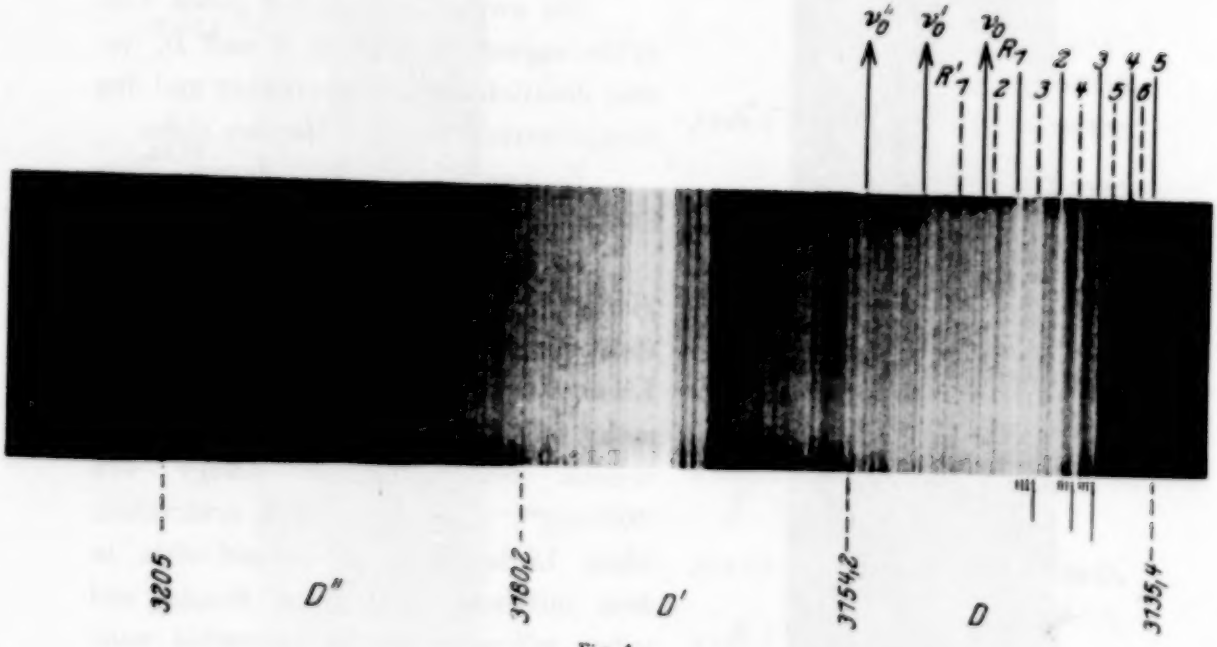

ν_0''
ν_0'
ν_0
R' 1
R 1 2 3 4 5 6
3205
D''
3780,2
D'
3754,2
D
3735,4

Fig. 4.

dem ultravioletten und dem roten Teil derselben. Man sieht es deutlich auf den Fig. 3 und 4. Die Struktur einer Bande erscheint auf den ersten Blick sehr kompliziert, besonders in der Mitte und im langwelligen Ende.

Bei näherer Betrachtung der Banden zeigt es sich, daß man im kurzwelligen Teile eine Reihe von 15 bis 16 Linien sieht, welche eine regelmäßig absteigende Intensität aufweisen und mit immer kleiner und kleiner werdenden Abständen nach dem Ultraviolett sich erstrecken. Diese 15 oder 16 Linien bilden eine doppelte Reihe, indem die Glieder der einen zwischen diejenigen der anderen alternierend eingeschaltet sind, wie das die folgende schematische Fig. 5 zeigt. Auf dieser Figur sind

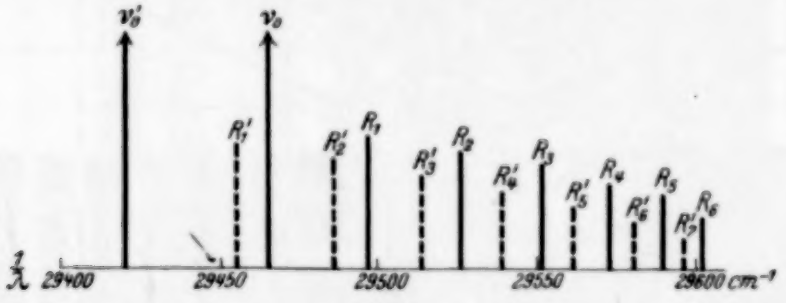


Fig. 5.

die Linien numeriert, und zwar 1, 2, 3, 4, 5, 6 für die eine Reihe und 1′, 2′ ... 7′ für die andere. Wir haben auf der Fig. 3 für die Bande *B* diese doppelte Reihe von Linien markiert.

Diese Verteilung der Linien in jeder Reihe erinnert sofort an einen positiven *R*-Zweig; es würden also in jeder Bande wenigstens zwei *R*-Zweige sein.

Nun aber sieht man bei näherer Untersuchung der Spektra, daß außer diesen stärkeren Linien noch eine große Anzahl viel schwächerer Linien vorhanden ist, welche sich dicht an jede der Linien 1, 2, 3 ... 6 und 1′, 2′, 3′ ... anschließen; wir konnten so vier bis fünf Glieder dieser zweiten Sorte für jede Linie der ersten Sorte gut messen.

Wir geben auf der Fig. 6 eine starke Vergrößerung eines Teiles der Bande *B*, auf der die Glieder der *R*-, *R*′-, *R*″-, *Q*-, *Q*′-, *Q*″-, *P*-, *P*′- und *P*″-Parabelzweige markiert sind. (Von den *R*″, *P*″, *Q*″ wird weiter die Rede sein.)

Die Fig. 7 gibt eine Vergrößerung eines Teiles der Bande *E*, wo man gut die doppelte Feinstruktur bemerkt, besonders ausgehend von den Linien *R* (4), *R*′ (5), *R* (3), *R*′ (3) und *R* (2).

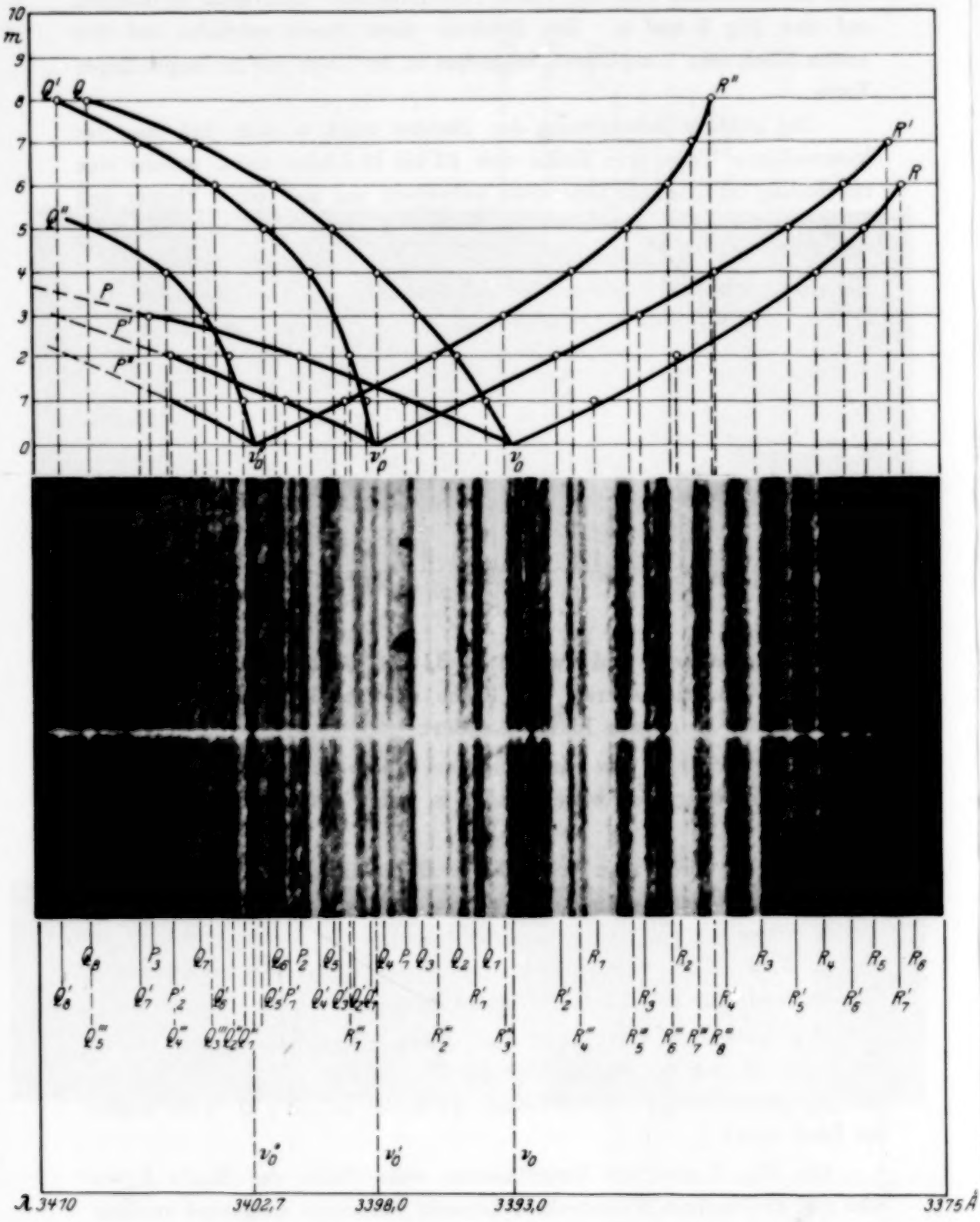

10
m
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
Q'
Q
Q''
P
P'
P''
R''
R'
R
ν_0''
ν_0'
ν_0
λ 3410
3402,7
3398,0
3393,0
3375 Å

Fig. 6.

Es besitzen also die Banden eine doppelte Feinstruktur. Diese Beobachtung haben wir sofort dadurch gedeutet, daß die Molekeln des Formaldehyds eine doppelte Rotationsbewegung ausführen und daß man

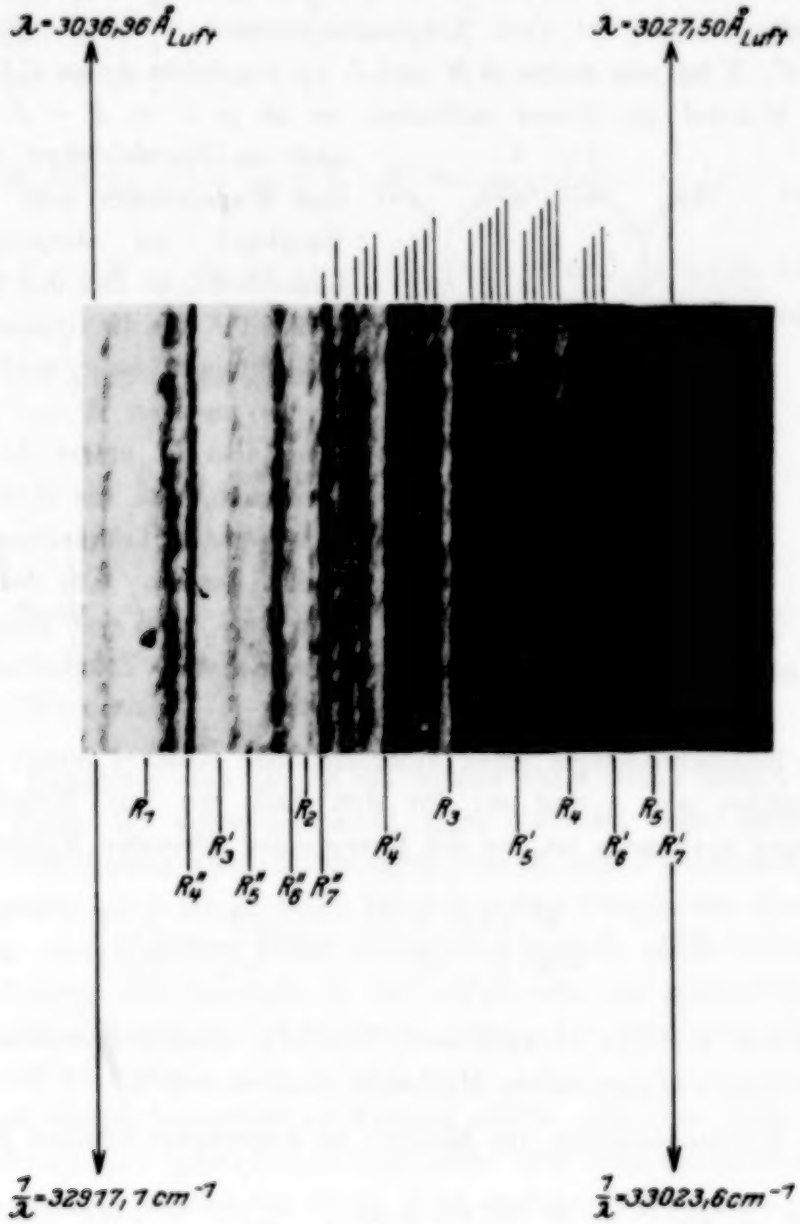


Fig. 7.

die theoretische Bearbeitung der Bandenstruktur mit der Theorie der Quantelung eines symmetrischen Kegels ausführen muß.

Wir müssen also zunächst einige theoretische Vorbemerkungen vorausschicken.

4. Theoretische Vorbemerkungen über die Struktur der Banden für die Molekel des Formaldehyds. Man kann die Molekel des Formaldehyds als eine Y-förmige Molekel auffassen. Zu derselben Gruppe gehören auch die Molekeln des Phosgens und des Thiophosgens.

Diese Molekel hat drei Trägheitsmomente: J um die Symmetrieachse AA', K um die Achse BB' und L um die dritte Achse CC'. Wenn wir die Molekel als Ebene auffassen, so ist ja $L = K + J$. Nun ist aber im Formaldehyd die Masse des Wasserstoffs sehr klein im Vergleich zu derjenigen des Sauerstoffs, so daß das Trägheitsmoment J um die Symmetrieachse viel kleiner sein muß als die beiden anderen K und L. Man kann also in erster Annäherung annehmen, daß die Molekel zwei verschiedene Trägheitsmomente J und K besitzt. Für den Fall des Phosgens und des Thiophosgens gilt das nicht, dort muß man mit drei verschiedenen Trägheitsmomenten rechnen.

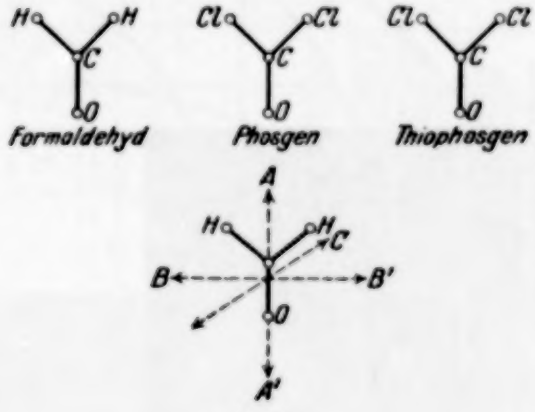


Fig. 8.

Die Rotationsenergie einer symmetrischen Molekel hängt von zwei Quantenzahlen ab: r und m; für den Fall, wo nur Rotation ohne Schwingung vorhanden ist, ist die Energie der normalen Molekel gleich:

$$E^0_{r,m} = \frac{h^2}{8\pi^2}\left[\frac{r(r+1)}{K_0} + m^2\left(\frac{1}{J_0} - \frac{1}{K_0}\right)\right],$$

wie das von Reiche, Dennison, Kronig, Rabi und Mannebach nach der Schrödingerschen Mechanik erhalten wurde.

Die Rotationsenergie der Molekel im angeregten Zustand ist gleich:

$$E'_{r'm'} = \frac{h^2}{8\pi^2}\left[\frac{r'(r'+1)}{K'} + m'^2\left(\frac{1}{J'} - \frac{1}{K'}\right)\right].$$

Nun kann man zwei Gruppen von Rotationslinien unterscheiden. Bei der einen bleibt r konstant und es ändert sich nur m; bei der anderen bleibt m konstant und es ändert sich nur r. Wenn man nun annimmt, daß im ersten Falle das Trägheitsmoment K sich nicht ändert und im

zweiten Falle J gleich J_0 bleibt, so bekommt man folgende zwei Gruppen von Parabelzweigen:

I. Bei Konstanten r und K_0:

$$R(m): m - \tfrac{1}{2} \to m + \tfrac{1}{2}, \quad \nu = \nu_0 + (B_0 + B').m + Cm^2,$$
$$P(m): m + \tfrac{1}{2} \to m - \tfrac{1}{2}, \quad \nu = \nu_0 - (B_0 + B').m + Cm^2,$$
$$Q(m): m + \tfrac{1}{2} \to m + \tfrac{1}{2}, \quad \nu = \nu_0 + C.m + Cm^2,$$

wo

$$B_0 = \frac{h}{8\pi^2 c}\left(\frac{1}{J_0} - \frac{1}{K_0}\right), \quad B' = \frac{h}{8\pi^2 c}\left(\frac{1}{J'} - \frac{1}{K_0}\right),$$

$$C = B' - B_0 = \frac{h}{8\pi^2 . c}\left(\frac{1}{J'} - \frac{1}{J_0}\right) \quad \text{und} \quad c = 3 . 10^{10}$$

sind.

II. Bei Konstanten m und J_0:

$$\mathfrak{R}(r) \quad \nu = \nu_0 + (\beta_0 + \beta').r + \sigma . r^2,$$
$$\mathfrak{P}(r) \quad \nu = \nu_0 - (\beta_0 + \beta').r + \sigma . r^2,$$
$$\mathfrak{Q}(r) \quad \nu = \nu_0 + \sigma . r + \sigma . r^2,$$

dabei ist

$$\beta_0 = \frac{h}{8\pi^2 . c} \cdot \frac{1}{K_0}, \quad \beta' = \frac{h}{8\pi^2 . c} \cdot \frac{1}{K'}, \quad \sigma = \beta' - \beta_0.$$

Der Wert von $\frac{h}{8\pi^2 . c}$ ist gleich $27{,}7 . 10^{-40}$.

Die Annahme, daß sich K im ersten Falle nicht ändert und J im zweiten Falle, ist eigentlich nicht ganz korrekt, man müßte in der genauen Berechnung auch Änderungen von K und J annehmen; aber da K viel größer als J ist, so kann bei der ersten Gruppe der Parabeln die Änderung von K keine große Bedeutung haben. Und ebenso in der zweiten Gruppe von Parabeln, da die Linien sehr eng aneinandergedrängt sind, sind die Messungen nicht genau genug, um die Änderungen von J in Betracht zu ziehen.

Nach dieser theoretischen Formel müßte also von jeder Linie der $R(m)$-, $P(m)$- und $Q(m)$-Serien eine Reihe sehr nahe aneinanderliegender Linien ausgehen, welche den $\mathfrak{R}(r)$, $\mathfrak{P}(r)$ und $\mathfrak{Q}(r)$ gehören.

Wir deuten also das beobachtete Rotationsspektrum des Formaldehyds, indem wir annehmen, daß die intensivsten Linien, die wir oben mit den Zahlen 1, 2, 3, ..., 1', 2', 3', ... bezeichnet haben, den Rotationen um die Symmetrieachse mit dem kleinen Trägheitsmoment J entsprechen und die Linien der zweiten Sorte den Rotationen um eine senkrechte Achse entsprechen.

Es handelt sich nun darum, nach dieser Voraussetzung die Struktur der verschiedenen Banden zu bearbeiten.

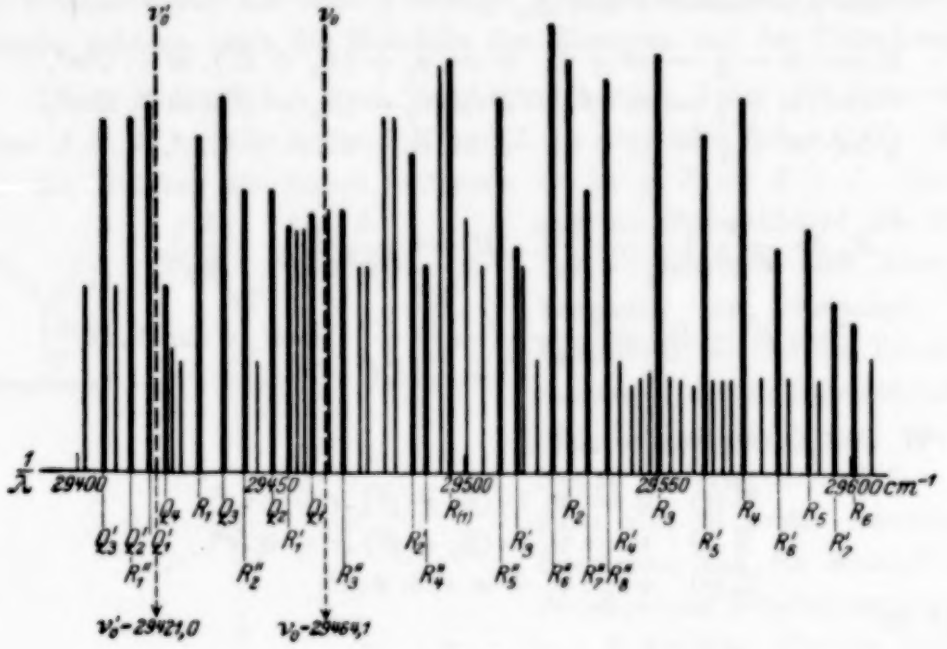


Fig. 9.

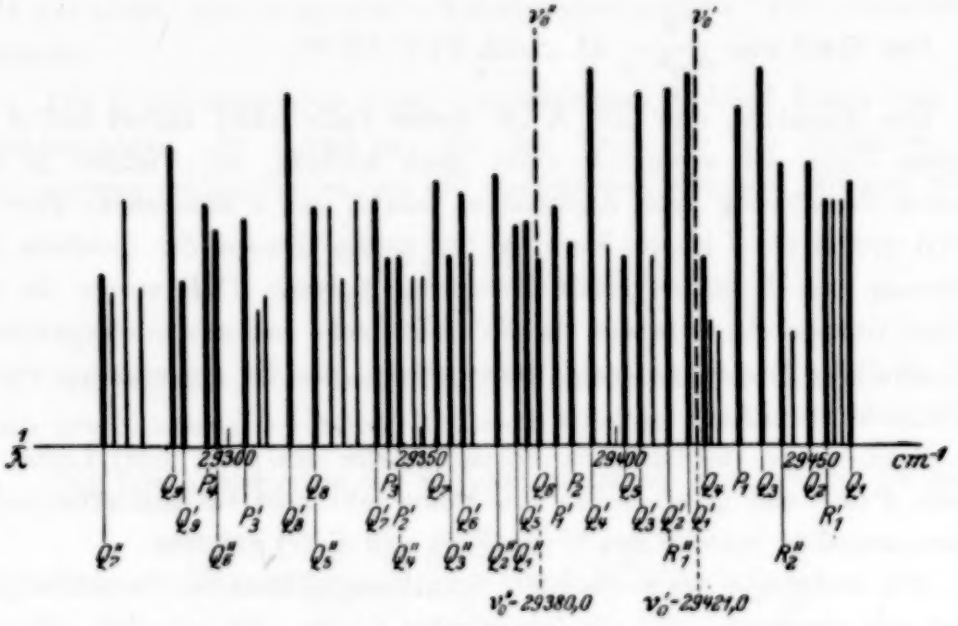


Fig. 10.

5. Struktur der einzelnen Banden und Berechnung der Koeffizienten der Parabelzweige. Wenn wir im kurzwelligen Teil jeder Bande die alternierenden intensiven Linien als $R(m)$- und $R'(m)$-Glieder

auffassen, so lassen sich aus deren Lagen die ν_0- und ν_0'-Werte und die entsprechenden Koeffizienten $B_0 + B_0'$ und C berechnen. So finden wir z. B. für die Bande B, deren Struktur auf den Fig. 9 (kurzwelliger Teil) und 10 (langwelliger Teil) gegeben ist, folgende Werte:

$$\nu_0 = 29464\,\mathrm{cm}^{-1}, \qquad \nu_0' = 29421\,\mathrm{cm}^{-1},$$
$$B_0 + B_0' = 35{,}0, \qquad B_1 + B_1' = 35{,}5,$$
$$C_0 = -2{,}0, \qquad C_1 = -1{,}5.$$

Mit diesen Werten berechnet man 6 $R(m)$-, 7 $R'(m)$-, 4 $P(m)$-, 3 $P'(m)$-, 9 $Q(m)$- und 9 $Q'(m)$-Linien, welche sehr gut mit den Lagen der intensiven Linien der Bande übereinstimmen; es sind also im ganzen 38 intensive Linien gut dargestellt. In der Bande B haben wir aber im ganzen 89 Linien genau gemessen, und es sind noch andere sehr schwache, eng gedrängte Linien vorhanden, die man nicht gut messen kann.

Besonders auffallend ist es, daß im kurzwelligen Teil eine Anzahl intensiver Linien noch bleibt, welche in die obigen zwei Reihen nicht passen. So kommt man zur Auffassung, daß noch eine dritte Reihe von Parabelzweigen vorhanden ist. Und in der Tat gelingt es sehr gut, noch 17 intensive Linien durch $R''(m)$-, $P''(m)$- und $Q''(m)$-Zweige darzustellen. Für diese hat man:

$$\nu_0'' = 29380\,\mathrm{cm}^{-1},$$
$$B_2 + B_2' = 35{,}5,$$
$$C_2 = -2{,}0$$

und es lassen sich damit 8 $R''(m)$-, 2 $P''(m)$- und 7 $Q''(m)$-Linien sehr gut darstellen. Jetzt bleiben im Spektrum fast keine intensiven Linien mehr.

Auf der Fig. 6 haben wir oberhalb der Linien die entsprechende Zuordnung zu den $R(m)$-, $P(m)$-, $Q(m)$-, R'-, P'-, Q'-, R''-, P''-, Q''-Zweigen gezeichnet, man sieht, daß das beobachtete Spektrum sich gut durch dieses berechnete Liniensystem von Tripletten darstellen läßt.

Wir geben in den folgenden Tabellen die berechneten und beobachteten Werte für die Hauptbanden A, B, C, D, E, F; die Intensitäten der Linien sind annäherungsweise geschätzt.

Man sieht aus den Tabellen, daß die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werten eine recht gute ist. Außer für diese Hauptbanden haben wir auch für alle anderen (B''', B', C''', C'', C', D''', D'', D', E''', E'', E', F''', F'', F') die Koeffizienten berechnet und eine gleich gute Übereinstimmung erhalten.

Eine Bestätigung für die Richtigkeit der Numerierung der Linien finden wir in den Kombinationsregeln.

Bande *A*.

$\nu_0 = 28278{,}2\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\nu'_0 = 28235{,}0\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\nu''_0 = 28194{,}0\ \mathrm{cm}^{-1}$,

$B_0 + B'_0 = 36{,}0$, $B_1 + B'_1 = 36{,}5$, $B_2 + B'_2 = 36{,}5$,

$C_0 = -1{,}9$, $C_1 = -1{,}4$, $C_2 = -1{,}9$.

	Berechnet	Beobachtet	Intensität		Berechnet	Beobachtet	Intensität
R (1)	28 312,3	28 314,9	50	*Q* (1)	28 274,4	28 275,3	26
R (2)	342,6	340,7	30	*Q* (2)	266,8	265,7	25
R (3)	369,1	368,8	40	*Q* (3)	255,4	253,8	27
R (4)	391,9	392,2	22	*Q* (4)	240,2	239,9	22
R (5)	410,7	410,7	20	*Q* (5)	221,2	221,7	23
R (6)	425,8	425,2	8	*Q* (6)	198,4	199,9	26
				Q (7)	171,8	170,2	27
P (1)	240,3	239,0	22	*Q* (8)	143,8	143,2	22
P (2)	198,6	199,9	26	*Q* (9)	109,0	109,8	20
P (3)	153,1	154,3	10	*Q* (10)	069,2	071,2	8
P (4)	103,8	102,7	21	*Q* (11)	027,2	031,2	17
P (5)	050,7	049,4	18				
R' (1)	28 270,1	28 271,0	26	*Q'* (1)	28 232,2	28 231,9	19
R' (2)	302,4	301,1	19	*Q'* (2)	226,6	227,3	25
R' (3)	331,9	331,7	19	*Q'* (3)	218,2	218,1	19
R' (4)	358,6	358,3	21	*Q'* (4)	207,0	208,2	26
R' (5)	382,5	381,3	21	*Q'* (5)	193,0	192,0	26
R' (6)	403,6	402,1	16	*Q'* (6)	176,2	178,1	26
R' (7)	421,9	418,6	11	*Q'* (7)	156,6	158,3	25
				Q' (8)	134,2	133,3	15
P' (1)	197,1	196,3	15	*Q'* (9)	109,0	109,8	20
P' (2)	156,4	158,3	25	*Q'* (10)	081,0	078,2	20
P' (3)	112,9	—	—	*Q'* (11)	050,2	049,4	18
P' (4)	066,6	063,9	10				
R'' (1)	28 228,6	28 227,3	25	*Q''* (1)	28 190,2	28 192,0	26
R'' (2)	259,2	258,4	24	*Q''* (2)	182,3	184,7	25
R'' (3)	285,9	285,5	37	*Q''* (3)	170,6	174,5	12
R'' (4)	308,8	307,6	35	*Q''* (4)	155,0	154,3	10
R'' (5)	327,7	326,7	33	*Q''* (5)	135,5	137,9	22
R'' (6)	342,8	340,7	30	*Q''* (6)	112,1	118,8	21
R'' (7)	353,9	354,7	20	*Q''* (7)	084,8	086,5	21
R'' (8)	361,2	362,6	10	*Q''* (8)	057,2	063,9	10
				Q'' (9)	018,5	022,6	11
P'' (1)	155,6	154,3	10				
P'' (2)	113,4	109,8	20				
P'' (3)	067,4	—	—				

Bande *B*.

$\nu_0 = 29\,464\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\nu_0' = 29\,421\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\nu_0'' = 29\,380\ \mathrm{cm}^{-1}$,

$B_0 + B_0' = 35{,}0$, $B_1 + B_1' = 35{,}5$, $B_2 + B_2' = 35{,}5$,

$C_0 = -2{,}0$, $C_1 = -1{,}5$, $C_2 = -2{,}0$.

	Berechnet	Beobachtet	Intensität		Berechnet	Beobachtet	Intensität
$R(1)$	29 496,0	29 495,9	43	$Q(1)$	29 460,0	29 460,6	26
$R(2)$	526,0	527,1	42	$Q(2)$	452,0	449,7	29
$R(3)$	551,0	549,5	45	$Q(3)$	440,0	437,5	40
$R(4)$	572,0	571,2	35	$Q(4)$	424,6	424,6	9
$R(5)$	589,0	588,6	25	$Q(5)$	404,0	406,2	32
$R(6)$	602,0	600,4	8	$Q(6)$	380,0	379,9	14
				$Q(7)$	352,0	353,2	24
$P(1)$	429,0	431,8	35	$Q(8)$	320,0	322,1	19
$P(2)$	386,0	388,1	15	$Q(9)$	284,0	285,4	25
$P(3)$	341,0	341,1	16				
$P(4)$	292,0	290,2	14				
$R'(1)$	29 455,0	29 454,4	24	$Q'(1)$	29 418,0	29 418,1	34
$R'(2)$	486,0	486,8	30	$Q'(2)$	412,0	413,4	33
$R'(3)$	514,0	513,6	20	$Q'(3)$	403,0	402,2	15
$R'(4)$	539,0	540,4	8	$Q'(4)$	391,0	393,7	36
$R'(5)$	561,0	561,4	30	$Q'(5)$	376,0	376,8	20
$R'(6)$	580,0	580,8	20	$Q'(6)$	358,0	360,0	22
$R'(7)$	596,0	595,9	12	$Q'(7)$	337,0	338,0	18
				$Q'(8)$	313,0	315,4	30
$P'(1)$	384,0	384,3	21	$Q'(9)$	286,0	285,4	25
$P'(2)$	344,0	343,9	15				
$P'(3)$	301,0	303,9	20				
$R''(1)$	29 413,5	29 413,4	33	$Q''(1)$	29 376,0	29 376,8	20
$R''(2)$	447,0	446,2	29	$Q''(2)$	368,0	369,3	26
$R''(3)$	468,5	468,2	28	$Q''(3)$	356,0	356,9	14
$R''(4)$	490,0	489,3	18	$Q''(4)$	340,0	341,1	16
$R''(5)$	507,5	509,2	35	$Q''(5)$	320,0	322,1	19
$R''(6)$	521,0	522,4	50	$Q''(6)$	296,0	296,9	18
$R''(7)$	530,5	531,6	26	$Q''(7)$	268,4	267,4	15
$R''(8)$	536,0	536,3	38				
$P''(1)$	342,5	343,9	15				
$P''(2)$	301,0	303,9	20				

Bande *C*.

$\nu_0 = 30\,630\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\nu'_0 = 30\,587\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\nu''_0 = 30\,546\ \mathrm{cm}^{-1}$,

$B_0 + B'_0 = 34{,}0$, $B_1 + B'_1 = 34{,}5$, $B_2 + B'_2 = 34{,}5$,

$C_0 = -1{,}85$, $C_1 = -1{,}35$, $C_2 = -1{,}85$.

	Berechnet	Beobachtet	Intensität		Berechnet	Beobachtet	Intensität
R (1)	30 662,3	30 662,5	50	Q (1)	30 626,4	30 625,1	30
R (2)	690,7	689,2	42	Q (2)	619,0	618,7	42
R (3)	715,5	715,8	40	Q (3)	607,6	607,8	34
R (4)	736,5	736,6	35	Q (4)	593,1	594,8	28
R (5)	753,7	751,9	25	Q (5)	574,6	576,7	24
R (6)	767,5	769,6	10	Q (6)	552,4	551,1	30
				Q (7)	526,5	521,1	31
P (1)	594,2	594,8	28	Q (8)	496,9	497,9	16
P (2)	554,7	555,3	31	Q (9)	463,5	460,8	14
P (3)	511,5	511,1	10	Q (10)	426,5	427,4	10
P (4)	464,5	466,5	26				
P (5)	408,8	408,0	15				
R' (1)	30 620,1	30 623,6	30	Q' (1)	30 585,3	30 586,1	28
R' (2)	650,6	651,2	20	Q' (2)	578,9	579,2	26
R' (3)	678,3	679,8	29	Q' (3)	570,8	570,7	29
R' (4)	703,4	703,2	36	Q' (4)	560,0	558,9	32
R' (5)	725,8	725,3	10	Q' (5)	546,5	544,7	19
R' (6)	745,4	746,4	26	Q' (6)	530,3	530,7	35
R' (7)	762,3	764,1	15	Q' (7)	509,4	511,1	10
				Q' (8)	489,8	488,4	22
P' (1)	551,1	551,1	30	Q' (9)	465,5	466,5	26
P' (2)	512,6	514,7	33	Q' (10)	438,5	435,2	25
P' (3)	471,3	471,9	22	Q' (11)	408,8	408,0	15
P' (4)	427,4	427,4	10				
R'' (1)	30 578,6	30 579,2	26	Q'' (1)	30 542,3	30 542,6	29
R'' (2)	607,9	609,0	34	Q'' (2)	534,9	535,7	10
R'' (3)	632,8	632,7	28	Q'' (3)	523,8	525,2	31
R'' (4)	654,4	655,8	22	Q'' (4)	509,0	507,4	15
R'' (5)	672,2	673,1	45	Q'' (5)	490,5	490,1	21
R'' (6)	686,4	686,2	20	Q'' (6)	468,3	466,5	26
R'' (7)	696,8	697,4	15	Q'' (7)	442,4	441,7	26
R'' (8)	703,6	703,2	36	Q'' (8)	412,8	410,6	25
P'' (1)	509,6	507,4	15				
P'' (2)	469,6	471,9	22				
P'' (3)	425,8	425,6	10				

Bande *D*.

$\nu_0 = 31\,771\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\nu_0' = 31\,728\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\nu_0'' = 31\,687\ \mathrm{cm}^{-1}$,
$B_0 + B_0' = 33{,}0$, $B_1 + B_1' = 33{,}5$, $B_2 + B_2' = 33{,}5$,
$C_0 = -1{,}8$, $C_1 = -1{,}3$, $C_2 = -1{,}8$.

	Berechnet	Beobachtet	Intensität		Berechnet	Beobachtet	Intensität
$R(1)$	31 802,3	31 803,8	50	$Q(1)$	31 767,5	31 766,0	22
$R(2)$	829,9	830,5	37	$Q(2)$	760,2	760,5	26
$R(3)$	853,9	854,3	31	$Q(3)$	749,5	748,2	18
$R(4)$	874,4	874,8	16	$Q(4)$	736,9	736,7	29
$R(5)$	891,1	890,8	18	$Q(5)$	717,1	717,8	28
$R(6)$	904,3	905,1	12	$Q(6)$	695,5	694,8	28
				$Q(7)$	670,3	672,0	25
$P(1)$	736,3	736,7	29	$Q(8)$	641,5	641,3	28
$P(2)$	697,9	697,8	18	$Q(9)$	609,1	608,0	28
$P(3)$	655,9	655,6	26				
$P(4)$	610,3	608,0	28				
$R'(1)$	31 760,2	31 760,5	26	$Q'(1)$	31 725,4	31 724,8	23
$R'(2)$	789,8	790,1	20	$Q'(2)$	720,2	721,2	26
$R'(3)$	816,8	817,4	36	$Q'(3)$	712,4	711,4	21
$R'(4)$	841,2	841,2	17	$Q'(4)$	702,0	702,3	28
$R'(5)$	863,0	862,5	26	$Q'(5)$	689,0	691,5	17
$R'(6)$	882,2	883,2	16	$Q'(6)$	673,4	674,9	26
$R'(7)$	898,8	896,7	16	$Q'(7)$	655,2	655,6	26
$R'(8)$	912,8	909,4	8	$Q'(8)$	634,4	634,8	12
				$Q'(9)$	611,0	612,0	15
$P'(1)$	693,2	694,8	28				
$P'(2)$	655,8	655,6	26				
$P'(3)$	615,8	616,0	27				
$R''(1)$	31 718,7	31 717,8	28	$Q''(1)$	31 683,4	31 682,5	16
$R''(2)$	746,8	743,4	37	$Q''(2)$	676,2	677,2	27
$R''(3)$	771,3	772,4	27	$Q''(3)$	665,4	665,1	34
$R''(4)$	792,2	792,6	20	$Q''(4)$	651,0	651,6	26
$R''(5)$	809,5	810,6	20	$Q''(5)$	633,0	631,9	28
$R''(6)$	823,2	823,3	35	$Q''(6)$	611,4	612,0	15
$R''(7)$	833,3	834,5	35				
$R''(8)$	839,8	838,7	18				
$R''(9)$	842,7	844,2	31				
$P'''(1)$	651,7	651,6	26				
$P'''(2)$	612,8	612,0	15				

Bande *E*.

$\nu_0 = 32\,900\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\nu'_0 = 32\,857\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\nu''_0 = 32\,816\ \mathrm{cm}^{-1}$,
$B_0 + B'_0 = 32{,}0$, $B_1 + B'_1 = 32{,}5$, $B_2 + B'_2 = 32{,}5$,
$C_0 = -1{,}7$, $C_1 = -1{,}2$, $C_2 = -1{,}7$.

	Berechnet	Beobachtet	Intensität		Berechnet	Beobachtet	Intensität
R (1)	32 930,3	32 930,3	50	*Q* (1)	32 896,6	32 895,4	12
R (2)	957,2	957,9	38	*Q* (2)	889,8	890,3	23
R (3)	980,7	982,7	25	*Q* (3)	879,6	878,6	27
R (4)	33 000,8	33 002,4	20	*Q* (4)	865,0	864,4	25
R (5)	017,5	016,3	15	*Q* (5)	849,0	848,7	12
				Q (6)	828,6	828,6	11
P (1)	32 866,3	32 867,8	14	*Q* (7)	804,8	803,6	17
P (2)	829,2	830,2	12				
R' (1)	32 888,2	32 888,0	27	*Q'* (1)	32 854,5	32 854,5	17
R' (2)	917,1	918,1	26	*Q'* (2)	849,7	852,2	12
R' (3)	943,6	942,7	23	*Q'* (3)	842,5	843,4	26
R' (4)	967,7	966,9	8	*Q'* (4)	832,9	832,5	12
R' (5)	989,4	989,4	18	*Q'* (5)	820,9	821,1	20
R' (6)	33 008,7	33 010,2	12	*Q'* (6)	806,5	806,1	17
R' (7)	023,6	021,0	10				
P' (1)	32 823,2	32 825,3	32				
R'' (1)	32 846,7	32 846,2	26	*Q''* (1)	32 812,5	32 810,8	23
R'' (2)	874,1	875,6	19	*Q''* (2)	805,8	806,1	17
R'' (3)	898,1	898,2	26	*Q''* (3)	795,6	798,7	17
R'' (4)	918,7	921,7	26				
R'' (5)	935,9	936,0	23				
R'' (6)	953,7	955,1	19				
R'' (7)	960,1	959,9	35				

Bande *F*.

$\nu_0 = 34\,032\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\nu'_0 = 33\,989\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\nu''_0 = 33\,948\ \mathrm{cm}^{-1}$,
$B_0 + B'_0 = 31{,}0$, $B_1 + B'_1 = 31{,}5$, $B_2 + B'_2 = 31{,}5$,
$C_0 = -1{,}7$, $C_1 = -1{,}2$, $C_2 = -1{,}7$.

	Berechnet	Beobachtet	Intensität		Berechnet	Beobachtet	Intensität
R (1)	34 061,4	34 061,2	50	*Q* (1)	34 028,7	34 027,3	20
R (2)	087,3	088,3	25	*Q* (2)	021,9	023,3	26
R (3)	109,8	110,1	23	*Q* (3)	011,7	010,9	35
R (4)	128,9	130,8	19	*Q* (4)	33 998,1	33 996,5	18
R (5)	144,6	144,7	18	*Q* (5)	981,1	981,2	18
				Q (6)	960,7	961,5	17
P (1)	33 999,4	34 000,2	20	*Q* (7)	936,9	934,9	15
P (2)	963,2	964,2	17				
P (3)	923,8	925,9	13				

Bande F. (Fortsetzung.)

	Berechnet	Beobachtet	Intensität		Berechnet	Beobachtet	Intensität
$R'(1)$	34 019,3	34 020,4	20	$Q'(1)$	33 986,6	33 985,9	20
$R'(2)$	047,2	048,5	35	$Q'(2)$	981,8	982,8	20
$R'(3)$	072,7	072,1	33	$Q'(3)$	974,6	974,8	15
$R'(4)$	095,8	096,8	30	$Q'(4)$	965,0	964,2	17
$R'(5)$	116,5	116,2	18	$Q'(5)$	953,0	952,0	21
$R'(6)$	134,8	137,0	10	$Q'(6)$	938,6	938,6	14
				$Q'(7)$	921,8	921,7	14
$P'(1)$	33 956,5	33 957,3	20				
$P'(2)$	921,2	921,7	14				
$R''(1)$	33 977,8	33 978,5	18	$Q''(1)$	33 944,6	33 945,2	16
$R''(2)$	34 004,2	34 005,0	28	$Q''(2)$	937,8	938,6	14
$R''(3)$	027,2	025,7	25	$Q''(3)$	927,6	928,0	12
$R''(4)$	046,8	044,0	33	$Q''(4)$	914,0	915,3	13
$R''(5)$	063,0	064,1	40				
$R''(6)$	075,6	075,6	33				
$R''(7)$	085,2	086,2	14				
$R''(8)$	091,2	090,8	29				
$R''(9)$	093,8	093,9	15				
$P''(1)$	33 914,8	33 915,3	13				

Wenn man nämlich mit F die Termwerte der Anfangszustände (normale) der Molekel und mit f diejenigen der angeregten bezeichnet, so hat man:

$$R(m) = f(m + \tfrac{1}{2}) - F(m - \tfrac{1}{2}),$$
$$P(m) = f(m - \tfrac{1}{2}) - F(m + \tfrac{1}{2}),$$
$$Q(m) = f(m + \tfrac{1}{2}) - F(m + \tfrac{1}{2}).$$

Da nun $F(m)$ und $f(m)$ von der Form:

$$F(m) = A_0 + B_0 . m^2,$$
$$f(m) = A' + B' . m^2$$

sind, so folgt aus obigem, daß

$$R(m) - P(m-1) = f(m + \tfrac{1}{2}) - f(m - \tfrac{3}{2}) = 2 . B' . (2m - 1),$$
$$R(m) - Q(m) = F(m + \tfrac{1}{2}) - F(m - \tfrac{1}{2}) = 2 . B_0 . m,$$
$$Q(m) - P(m) = f(m + \tfrac{1}{2}) - f(m - \tfrac{1}{2}) = 2 . B' . m,$$
$$R(m) - Q(m-1) = Q(m) - P(m).$$

Alle diese Beziehungen sind in gutem Einklang mit den beobachteten Linien. So z. B. für die Bande A hat man:

$$\begin{aligned}
R(2) - P(1) &= 101{,}3, \quad \text{also} \quad 2B' = 33{,}8,\\
R(3) - P(2) &= 168{,}9, \quad \text{„} \quad 2B' = 33{,}8,\\
R(4) - P(3) &= 237{,}9, \quad \text{„} \quad 2B' = 33{,}9,\\
R(5) - P(4) &= 308{,}0, \quad \text{„} \quad 2B' = 34{,}2,\\
R(6) - P(5) &= 375{,}8, \quad \text{„} \quad 2B' = 34{,}1
\end{aligned}$$

und der berechnete Wert von $2B'$ ist 34,1.

Ebenso hat man für $R(m) - Q(m)$:

$$\begin{aligned}
R(1) - Q(1) &= 39{,}6, \quad \text{also} \quad 2B_0 = 39{,}6,\\
R(2) - Q(2) &= 75{,}0, \quad \text{„} \quad 2B_0 = 37{,}5,\\
R(3) - Q(3) &= 115{,}0, \quad \text{„} \quad 2B_0 = 38{,}3,\\
R(4) - Q(4) &= 152{,}3, \quad \text{„} \quad 2B_0 = 38{,}1,\\
R(5) - Q(5) &= 189{,}0, \quad \text{„} \quad 2B_0 = 37{,}9,\\
R(6) - Q(6) &= 225{,}3, \quad \text{„} \quad 2B_0 = 37{,}9
\end{aligned}$$

und der berechnete Wert von $2B_0 = 37{,}9$.

Auch für $Q(m) - P(m)$ finden wir:

$$\begin{aligned}
Q(1) - P(1) &= 36{,}3, \quad \text{also} \quad 2B' = 36{,}3,\\
Q(2) - P(2) &= 65{,}8, \quad \text{„} \quad 2B' = 32{,}9,\\
Q(3) - P(3) &= 99{,}5, \quad \text{„} \quad 2B' = 33{,}2,\\
Q(4) - P(4) &= 137{,}2, \quad \text{„} \quad 2B' = 34{,}3,\\
Q(5) - P(5) &= 172{,}3, \quad \text{„} \quad 2B' = 34{,}3
\end{aligned}$$

und der berechnete Wert von $2B' = 34{,}1$.

Endlich für die Beziehung $R(m) - Q(m-1) = Q(m) - P(m)$:

$$\begin{aligned}
R(2) - Q(1) &= 65{,}4 \quad \text{und} \quad Q(2) - P(2) = 65{,}8,\\
R(3) - Q(2) &= 103{,}1 \quad \text{„} \quad Q(3) - P(3) = 99{,}5,\\
R(4) - Q(3) &= 138{,}4 \quad \text{„} \quad Q(4) - P(4) = 137{,}2,\\
R(5) - Q(4) &= 170{,}8 \quad \text{„} \quad Q(5) - P(5) = 172{,}3.
\end{aligned}$$

Man findet dieselbe Übereinstimmung für die sämtlichen anderen Banden.

Wir geben in der folgenden Tabelle die Zusammenstellung der sämtlichen Werte von den ν_0, ν_0', ν_0'' und von den Koeffizienten B und C für alle 21 Banden, welche eine scharfe Feinstruktur besitzen.

Bande	ν_0	ν_0'	ν_0''	$\nu_0 - \nu_0'$	$\nu_0' - \nu_0''$	$B_0' + B_0$	$-C_0$	$B_1' + B_1$	$-C_1$	$B_2' + B_2$	$-C_2$
α	26 990,2	26 969,0	—	21,2	—	43	0,6	43	0,6	—	—
A	28 278,2	28 235,0	28,194,0	43,2	41,0	36	1,9	36,5	1,4	36,5	1,9
B'''	28 461,1	28 418,0	—	43,1	—	35	2,0	35,5	1,5	—	—
B'	29 104,1	29 060,9	29 019,9	43,2	41,0	35	1,9	35,5	1,4	35,5	1,9
B	29 464,1	29 421,0	29 380,0	43,1	41,0	35	2,0	35,5	1,5	35,5	2,0
C'''	29 631,1	29 588,0	29 547,0	43,1	41,0	34	1,85	34,5	1,35	34,5	2,0
C''	29 976,6	—	—	—	—	34	2,0	—	—	—	—
C'	30 311,4	30 267,3	30 226,3	44,1	41,0	34	2,0	34,5	1,5	34,5	2,0
C	30 630,1	30 587,0	30 546,0	43,1	41,0	34	1,85	34,5	1,35	34,5	1,85
D'''	30 820,1	30 778,5	30 737,5	41,6	41,0	33	2,0	33,5	1,5	33,5	2,0
D''	31 158,7	31 119,4	31 078,4	39,3	41,0	33	2,0	33,5	1,5	33,5	2,0
D'	31 501,8	31 458,7	31 417,7	43,1	41,0	33	2,0	33,5	1,5	33,5	2,0
D	31 771,1	31 728,0	31 687,0	43,1	41,0	33	1,8	33,5	1,3	33,5	1,8
E'''	31 983,6	31 943,2	31 902,2	40,4	41,0	32	2,0	32,5	1,5	32,5	2,0
E''	32 336,2	32 296,3	32 255,3	39,9	41,0	32	2,0	32,5	1,5	32,5	2,0
E'	32 676,9	32 639,1	32 598,1	37,8	41,0	32	2,0	32,5	1,5	32,5	2,0
E	32 900,0	32 856,9	32 815,9	43,1	41,0	32	1,7	32,5	1,2	32,5	1,7
F'''	33 163,0	33 126,5	—	36,5	—	31	2,0	31,5	1,5	—	—
F''	33 516,8	33 478,5	—	38,3	—	31	2,0	31,5	1,5	—	—
F'	33 837,0	33 798,0	—	39,0	—	31	2,0	31,5	1,5	—	—
F	34 032,1	33 989,0	33 948,0	43,1	41,0	31	1,7	31,5	1,2	31,5	1,7

Resultate. Die Betrachtung dieser Tabelle zeigt folgendes:

1. Die Banden A bis F bilden eine einheitliche Gruppe; jede dieser Banden stellt ein Triplettsystem dar; die Aufspaltung des Tripletts bleibt konstant von Bande A bis F. So ist $\nu_0 - \nu_0' = 43{,}1\ \mathrm{cm}^{-1}$ für alle Hauptbanden A, B, C, D, E, F und $\nu_0' - \nu_0'' = 41{,}0\ \mathrm{cm}^{-1}$ für dieselben Banden. Bei den gestrichenen Banden der E- und F-Gruppen ist die Differenz $\nu_0 - \nu_0'$ etwas kleiner, dagegen bleibt $\nu_0' - \nu_0''$ ganz konstant.

2. Die Koeffizienten $B_0 + B_0'$, $B_1 + B_1'$ und $B_2 + B_2'$ besitzen Werte, welche ganz regelmäßig von Bande A bis F abfallen, und zwar vermindern sie sich jedesmal um eins von A zu B, von B zu C, von C zu D usw. bis F.

Diese Koeffizienten besitzen denselben Wert für die Hauptbanden und für die entsprechenden gestrichenen.

3. Die Koeffizienten C_0, C_1 und C_2 sind negativ. Sie behalten im Mittel denselben Wert für alle Banden von A bis F.

4. Wenn man untereinander die verschiedenen Koeffizienten vergleicht, so findet man folgende Beziehungen:

$$B_0 + B_0' = B_1 + B_1' - 0{,}5 \quad \text{und} \quad C_0 = C_1 - 0{,}5,$$
$$B_1 + B_1' = B_2 + B_2' \quad \text{„} \quad C_0 = C_2.$$

5. Die Bande α gehört nicht zu derselben Gruppe; für diese hat man ein Dublettsystem mit einer kleineren Aufspaltung $\nu_0 - \nu_0' = 21{,}2\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $B_0 + B_0' = 43$, $B_1 + B_1' = 43$, $C_0 = -0{,}6$, $C_1 = -0{,}6$.

Wir werden nun besprechen, was für eine theoretische Bedeutung diese Resultate haben.

6. Aufspaltung der Banden in Triplette. Die Banden des Formaldehyds bilden ein System von Tripletten, welche für alle Banden dieselbe Aufspaltung der Nullinien besitzen; daraus kann man schließen, daß alle Banden von A bis F einer und derselben Elektronenanregung entsprechen. Diese Banden unterscheiden sich voneinander nur durch verschiedene Vibrationszustände der Atome in der Molekel.

Ein gleiches Resultat finden wir in der Arbeit von Maria Guillery über die NO-Banden*, wo sie für vier Banden, die den Oszillationsübergängen $0 \to 2$, $0 \to 3$, $0 \to 4$ und $1 \to 4$ entsprechen, Dublette mit fast gleicher Aufspaltung 119,8, 118,9, 118,6 und 118,6 cm^{-1} gefunden hat. Diese Aufspaltungen sind also nur durch die Elektronensprünge erzeugt.

Die Größe der Triplettaufspaltung ist $\nu_0 - \nu_0' = 43\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $\nu_0' - \nu_0'' = 41$; sie ist also fast symmetrisch; es ist dies ein Unterschied mit den Tripletten der zweiwertigen Elemente, wo $\nu_1 - \nu_2$ zweimal größer ist als $\nu_2 - \nu_3$. In der Größenordnung aber ist die Triplettaufspaltung beim Formaldehyd (z Elektronenzahl $= 2 + 6 + 8 = 16$) sehr nahe derjenigen des Magnesiums ($z = 12$), wo man für die ersten P-Niveaus $\nu_1 - \nu_2 = 40{,}9$ und $\nu_2 - \nu_3 = 19{,}8\,\mathrm{cm}^{-1}$ beobachtet. Man könnte also annehmen, daß die Molekel des Formaldehyds zwei oder vier äußere Elektronen (Molekular-Valenzelektronen) besitzt, welche um die Symmetrieachse AA' (also C — O) rotieren. Wir werden weiter noch diese Frage besprechen. Diese Triplettaufspaltung müßte durch die Theorie des rotierenden (spinnenden) Elektrons von Uhlenbeck und Goudsmith erklärt werden, wie man das für die Spektren der Elemente tut und wie es Hund**, Mecke***, Hulthén****, Kemble† und andere für die Molekularspektra getan haben.

---

* Maria Guillery, ZS. f. Phys. **42**, 121, 1927; siehe S. 144.
** F. Hund, ebenda **36**, 657, 1926; **40**, 742, 1927; **42**, 93, 1927.
*** R. Mecke, ebenda **36**, 795, 1926; **42**, 390, 1927.
**** E. Hulthén, ebenda **45**, 331, 1927.
† Kemble, Molecular Spectra. Bull. Nat. Res. Counc. 1926, S. 326.

Wenn man die Parabelzweige der Triplette miteinander vergleicht, so sieht man, daß zwischen den Koeffizienten B und C ganz bestimmte Beziehungen bestehen.

Wir finden nämlich, daß für die ersten zwei Glieder der Triplette ν_0 und ν_0' $B_1 + B_1'$ etwas größer ist als $B_0 + B_0'$, dagegen ist $B_1 - B_1'$ kleiner als $B_0 - B_0'$, und zwar ist

$$B_1 + B_1' = B_0 + B_0' + 0{,}5$$

und

$$B_1 - B_1' = B_0 - B_0' - 0{,}5\,;$$

daraus schließt man sofort, daß die Anfangswerte B_0 und B_1 einander gleich sind und daß man für die angeregte Molekel $B_1' = B_0' + 0{,}5$ hat.

Für das dritte Glied der Triplette ν_0'' finden wir

$$B_2 + B_2' = B_0 + B_0' + 0{,}5$$

und

$$B_2 - B_2' = B_0 - B_0'.$$

Daraus erhalten wir für die normale Molekel $B_2 = B_0 + 0{,}25$ und für die angeregte $B_2' = B_0' + 0{,}25$.

Man sieht also, daß zwei Anfangsterme $F_1(m)$ und $F_2(m)$ und drei Endterme $f_1(m)$, $f_2(m)$ und $f_3(m)$ vorhanden sind, die sich folgenderweise zueinander verhalten:

Anfangszustände (normale Molekel).	Endzustände (angeregte Molekel).
$F_1(m) = A_1 + B_0 m^2$,	$f_1(m) = A_1' + B_0' \cdot m^2$,
$F_2(m) = A_2 + (B_0 + 0{,}25) \cdot m^2$.	$f_2(m) = A_2' + (B_0' + 0{,}5) \cdot m^2$,
	$f_3(m) = A_3' + (B_0' + 0{,}25)\, m^2$.

Wir haben

$$\nu_0 = A_1' - A_1,$$
$$\nu_0' = A_2' - A_1,$$
$$\nu_0'' = A_3' - A_2.$$

Aus den numerischen Werten von $\nu_0 - \nu_0'$ und $\nu_0' - \nu_0''$ folgt:

$$A_1' - A_2' = 43\,\text{cm}^{-1} \quad \text{und} \quad A_2' - A_3' + A_2 - A_1 = 41\,\text{cm}^{-1}.$$

Die Zweige R, P, Q entsprechen den Übergängen von $F_1(m)$ nach $f_1(m')$,
„ „ R', P', Q' „ „ „ „ $F_1(m)$ „ $f_2(m')$,
„ „ R'', P'', Q'' „ „ „ „ $F_2(m)$ „ $f_3(m')$.

Man sieht also, daß die Parabeln R'', P'', Q'' parallel zu den Parabeln R, P, Q verlaufen und daß sich R', P', Q' bei steigenden Rotationszuständen den Parabeln R, P, Q etwas nähern. Die Triplettaufspaltung ist also fast unabhängig von dem Rotationszustand der Molekel, sie ge-

hört nach der Nomenklatur von Mecke dem Typus III* und nach Birge** der Klasse I an. Der physikalische Sinn dieser Unabhängigkeit der Aufspaltung vom Rotationszustand der Molekel ist der, daß diese Aufspaltung nur durch die Elektronen erzeugt wird und daß die Elektronenenergie der Molekel durch die Rotation derselben nicht beeinflußt wird.

7. Beeinflussung der Rotation durch die Vibration der Atome. Aus den Messungen der Linien sämtlicher Banden kann man nun die Werte der Koeffizienten B_0, B'_0, B_1, B'_1, B_2 und B'_2 berechnen. Wir finden für die Hauptbanden A bis F die Werte, welche in folgender Tabelle enthalten sind. Für die gestrichenen Banden sind die Werte dieselben wie für die entsprechenden Hauptbanden.

Bande *A*.	$B_0 = 18{,}95$	$B'_0 = 17{,}05$
	$B_1 = 18{,}95$	$B'_1 = 17{,}55$
	$B_2 = 19{,}20$	$B'_2 = 17{,}30$
Bande *B*.	$B_0 = 18{,}50$	$B'_0 = 16{,}50$
	$B_1 = 18{,}50$	$B'_1 = 17{,}00$
	$B_2 = 18{,}75$	$B'_2 = 16{,}75$
Bande *C*.	$B_0 = 17{,}925$	$B'_0 = 16{,}075$
	$B_1 = 17{,}925$	$B'_1 = 16{,}575$
	$B_2 = 18{,}175$	$B'_2 = 16{,}325$
Bande *D*.	$B_0 = 17{,}40$	$B'_0 = 15{,}60$
	$B_1 = 17{,}40$	$B'_1 = 16{,}10$
	$B_2 = 17{,}65$	$B'_2 = 15{,}85$
Bande *E*.	$B_0 = 16{,}85$	$B'_0 = 15{,}15$
	$B_1 = 16{,}85$	$B'_1 = 15{,}65$
	$B_2 = 17{,}10$	$B'_2 = 15{,}40$
Bande *F*.	$B_0 = 16{,}35$	$B'_0 = 14{,}65$
	$B_1 = 16{,}35$	$B'_1 = 15{,}15$
	$B_2 = 16{,}60$	$B'_2 = 14{,}90$

Die Fig. 11 gibt die graphische Darstellung der Werte dieser Koeffizienten für die Hauptbanden A bis F.

Aus dieser Figur sieht man, wie regelmäßig, ganz linear, diese Koeffizienten von der Bande A bis zur Bande F abnehmen.

Wie wir weiter zeigen werden, gehören die Banden A bis F den sukzessiven Vibrationszuständen der Atome in der Molekel; wenn man die Vibrationsquantenzahl mit p bezeichnet, so entspricht eine Bande dem Übergang vom normalen Vibrationszustand p_0 auf einen angeregten p', und die Banden A bis F entsprechen den sukzessiven Werten der Differenz $p' - p_0$.

---

* R. Mecke, Bandenspektra. Phys. ZS. **26**, 217, 1925.

** Molecular Spectra, Bull. Nation. Res. Council **11**, 3, 1926; Birge, Electronic Bands, S. 95.

Wir finden, daß die Koeffizienten B eine lineare Funktion von $p' - p_0$ sind; man kann also schreiben:

$$B_{p'-p_0} = B_0[1 - a \,.\, (p' - p_0)] = B_0 - a \,.\, B_0 \,.\, (p' - p_0),$$

wo a eine Konstante ist.

Diese Beziehung entspricht gerade der theoretischen Berechnung, wie sie von Kratzer für die Vibrationsrotationsbanden zweiatomiger Molekel erhalten worden ist.

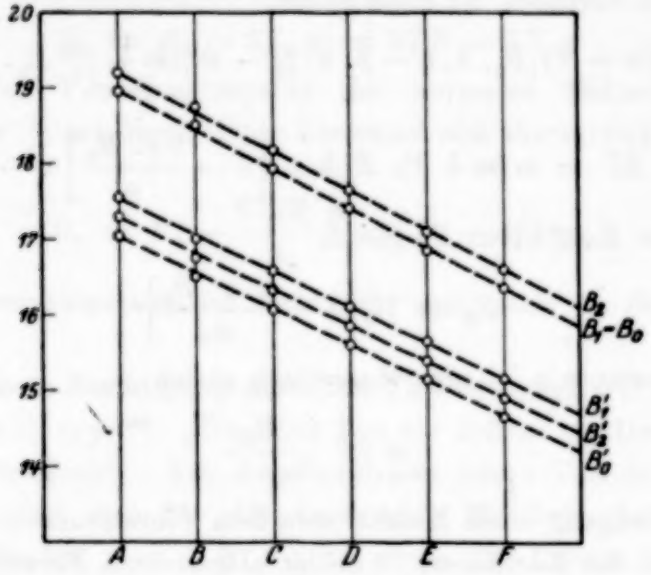


Fig. 11.

Es ist nämlich bei gleichzeitiger Vibration der Atome und Rotation der Molekel für eine zweiatomige Molekel die Energie gleich

$$W_m^p = E_v + E_r^p = p \,.\, h \,.\, c \,.\, \alpha_0 (1 - x \,.\, p)$$
$$+ \frac{h^2}{8\pi^2 \,.\, J_0} \cdot m\,(m+1)\,[1 - m\,(m+1) \,.\, u^2 - \cdots]$$
$$- m\,(m+1) \,.\, p \,.\, h \,.\, \zeta + \cdots,$$

dabei ist p die Vibrationsquantenzahl, m die Rotationsquantenzahl, $c = 3 \,.\, 10^{10}$, α_0 die Vibrationsfrequenz in cm^{-1}, x der Grad der Anharmonizität der Vibration und u hat den Wert

$$u = \frac{h}{4\pi^2 \,.\, \alpha_0 \,.\, J_0} = \frac{2 \,.\, B_0 \,.\, c}{\alpha_0}, \quad \text{denn} \quad B_0 = \frac{h}{8\pi^2 \,.\, J_0 \,.\, c},$$

wo B_0 der Koeffizient beim vibrationslosen Zustand ist. Die Konstante ζ ist gleich

$$\zeta = \frac{3}{2} \cdot \alpha_0 \cdot u^2\,(1 + 2\,b + \cdots) = \frac{6 \,.\, B_0^2}{\alpha_0} \cdot c\,(1 + 2\,b + \cdots),$$

dabei ist b eine Konstante, welche bei der Reihenentwicklung der potentiellen Energie der Vibration auftritt, und welche aus dem Wert von x berechnet wird, nach der Formel

$$x = \frac{3}{2} \cdot u\,(1 + 5\,b + c + \frac{5}{2} b^2 + \cdots).$$

b ist gewöhnlich kleiner als 0,05, z. B. für H_2 hat man $b = -0{,}04$.

Die Rotationsenergie der Molekel, in der die Atome im Vibrationszustand p sich befinden, ist dann gleich

$$E_r^p = m\,(m+1)\,[B_0 \,.\, h \,.\, c - p \,.\, h \,.\, \xi] - m^2\,(m+1)^2\,B_0 \,.\, c \,.\, u^2 + \cdots,$$

oder

$$E_r^p = m\,(m+1) \,.\, B_0\, h \,.\, c \,.\, \left[1 - \frac{6\,p \,.\, B_0}{\alpha}\right] - \cdots,$$

es ist also der Koeffizient B_p gleich

$$B_p = B_0 \left[1 - \frac{6 \,.\, p \,.\, B_0}{\alpha_0}\right].$$

Die Konstante a ist also theoretisch gleich

$$a = \frac{6 \,.\, B_0}{\alpha_0}.$$

Beim Übergang einer Molekel von dem Vibrationszustand p_0 auf den Zustand p' ist der Koeffizient B in der allgemeinen Formel

$$\nu = A + B\,m + C\,m^2$$

gleich

$$\begin{aligned} B_{p'-p_0} &= B'_{p'} + B_{p_0} = B'_0\,(1 - a' \,.\, p') + B_0\,(1 - a \,.\, p_0) \\ &= B_0 + B'_0 - a \,.\, p_0 \,.\, B_0 - a' \,.\, p' \,.\, B'_0. \end{aligned}$$

Für die Frequenz der Linie im Rotationsspektrum ergibt sich somit die allgemeine Formel:

$$\left.\begin{matrix} R\,(m) \\ P\,(m) \end{matrix}\right\} \frac{1}{\lambda} = \nu_{0\,p'-p_0} \pm [B_0\,(1 - a_0 p_0) + B'\,(1 - a' \,.\, p')]\,m + [B'\,(1 - a_0 \,.\, p_0) - B_0\,(1 - a'\,p')]\,m^2,$$

$$Q\,(m)\,\frac{1}{\lambda} = \nu_{0\,p'-p_0} + [B'\,(1 - a_0 p_0) - B_0\,(1 - a' \,.\, p')]\,m - [B'\,(1 - a_0 \,.\, p_0) - B_0\,(1 - a'\,p')]\,m^2,$$

wo

$$B_0 = \frac{h^2}{8\,\pi^2 \,.\, J_0 \,.\, c}$$

und

$$B' = \frac{h^2}{8\,\pi^2 \,.\, J' \,.\, c} = \frac{27{,}7 \,.\, 10^{-40}}{J'}$$

ist.

Dieses Resultat entspricht den zweiatomigen Molekeln; es wurde auch sehr schön durch Richardson* für die Bandenstruktur des Wasserstoffs bestätigt.

Wir finden eine recht gute quantitative Bestätigung desselben Resultates in der Arbeit von T. Hori** über das Emissionsspektrum des Wasserstoffs im äußeren Ultraviolett zwischen $\lambda = 1248{,}8$ und 1027 Å. So findet T. Hori, daß man für eine Reihe von sukzessiven Vibrationszuständen der normalen H_2-Molekel

$$B_p = B_0 - 2{,}7\,.\,p = 57{,}8 - 2{,}7\,.\,p$$

bekommt. Die Vibrationsfrequenz der normalen Molekel ist gleich $\alpha_0 = 4415\,\mathrm{cm}^{-1}$; aus dieser Größe berechnet sich theoretisch nach unserer Formel:

$$B_p = B_0 - \frac{6\,.\,B_0^2\,.\,p}{\alpha_0} = B_0 - 4{,}5\,.\,p.$$

Die Übereinstimmung ist nicht sehr gut, aber die Größenordnung ist dieselbe.

Eine weitere Bestätigung derselben Theorie finden wir in der Arbeit von Maria Guillery***: „Über den Bau der dritten positiven Stickstoffgruppe (NO-Banden)". Aus den Resultaten (siehe Tabelle S. 140) entnehmen wir, daß man für die angeregten Molekeln bei sukzessiven Vibrationszuständen $p = 2, 3, 4$ sehr genau die lineare Beziehung bekommt:

$$b_1^p = b_1^0 - 0{,}015\,.\,p = 1{,}695 - 0{,}015\,.\,p$$

und

$$b_2^p = b_2^0 - 0{,}015\,.\,p = 1{,}662 - 0{,}015\,.\,p.$$

Für die normale Molekel hat man

$$B_0^p = B_0 - 0{,}010\,.\,p = 1{,}971 - 0{,}010\,.\,p.$$

Die Vibrationsfrequenzen sind für die normale und die angeregte Molekel gleich

$$\alpha_0 = 2345{,}1 - 14{,}4\,.\,p_0$$

und

$$\alpha' = 1888 - 13{,}8\,.\,p'.$$

Nach unserer Formel bekommen wir dann für die normale Molekel:

$$B_0^p = B_0 - \frac{6\,.\,B_0^2\,.\,p}{\alpha_0} = 1{,}971 - \frac{6\,.\,B_0^2\,.\,p}{2345} = 1{,}971 - 0{,}011\,.\,p$$

---

* O. W. Richardson, Proc. Roy. Soc. (A) **113**, 368, Dez. 1926.

** T. Hori, ZS. f. Phys. **44**, 834, 1927; siehe besonders Tabelle 4, S. 846 und 849.

*** Maria Guillery, ebenda **42**, 121, 1927.

und für die angeregte:

$$b_{p'} = 1{,}695 - 0{,}009 \,.\, p.$$

Man sieht, wie gut diese berechneten Resultate mit den beobachteten übereinstimmen.

In unserem Falle haben wir es mit einer vieratomigen Y-Molekel zu tun, hier darf man also nicht direkt die obige theoretische Überlegung anwenden. Besonders ist es in diesem Falle sehr schwierig zu entscheiden, was man als Größe von der Vibrationsfrequenz α annehmen muß. Wir werden diese Frage noch näher besprechen im letzten Teil, wo wir die Lagen der Banden analysieren und die verschiedenen Vibrationsfrequenzen der Atome in der Molekel berechnen werden.

Aus der obigen Tabelle entnehmen wir als experimentelles Resultat, daß die B-Koeffizienten linear mit den Schwingungszuständen abnehmen, und zwar hat man für B_0, B_1 und B_2

$$B_{p_0} = B_0 - 0{,}52 \,.\, p_0$$

und für die angeregte Molekel

$$B'_{p'} = B' - 0{,}48 \,.\, p'.$$

Den verschiedenen Banden von A bis F entsprechen, wie wir sehen werden, sukzessive Werte der Vibrationsquantenzustände p' und p_0.

Es können also die Linien der R-, P-, Q-Zweige in den verschiedenen Banden von A bis F dargestellt werden durch folgende Formeln:

$$\left.\begin{matrix} R(m) \\ P(m) \end{matrix}\right\} \nu = \nu_{0,\, p'-p_0} \pm [B_0 + B' - 1{,}0 \,.\, (p' - p_0)] \,.\, m + [B' - B_0 - 0{,}04 \,.\, (p' - p_0)] \,.\, m^2,$$

$$Q(m)\,\nu = \nu_{0,\, p'-p_0} + [B' - B_0 + 0{,}04\,(p' - p_0)] \,.\, m + [B' - B_0 + 0{,}04 \,.\, (p' - p_0)] \,.\, m^2.$$

So ist für die Bande A, für die wir $p' - p_0 = 0$ annehmen:

$$B_0 + B'_0 = 36{,}0$$

und

$$B' - B_0 = -1{,}9,$$

und für die Bande F, wo $p' - p_0 = 5$ ist, berechnen wir nach obiger Formel:

$$B_0 + B'_0 - 1{,}0\,(p' - p_0) = 31{,}0$$

und

$$B' - B_0 + 0{,}04\,(p' - p_0) = -1{,}7;$$

die Messung der Spektra gibt 31,0 für den Koeffizienten von m und $-1{,}7$ für den von m^2, also Werte, die genau mit den berechneten übereinstimmen.

Es muß hervorgehoben werden, daß die R- und P-Zweige von Bande zu Bande sich ändern, dagegen bleiben die Q-Zweige fast genau dieselben in allen Banden, es ist dies ein wichtiges Resultat, das in gewissen Fällen zur Charakteristik der Q-Zweige dienen kann.

8. Berechnung der Trägheitsmomente der Molekel des Formaldehyds. Wir haben oben gesehen, daß die Koeffizienten B_0 und B_0' gleich sind:

$$B_0 = \frac{h}{8\pi^2 . c}\left(\frac{1}{J_0} - \frac{1}{K_0}\right), \quad B_0' = \frac{h}{8\pi^2 . c}\left(\frac{1}{J'} - \frac{1}{K_0}\right)$$

und

$$C_0 = B_0' - B_0 = \frac{h}{8\pi^2 . c}\left(\frac{1}{J'} - \frac{1}{J_0}\right).$$

Aus dem Resultat, daß $B_0' - B_0$ negativ ist, folgt, daß in der angeregten Molekel das Trägheitsmoment J' größer ist als in der normalen Molekel. Da nach unserer Annahme dieses Trägheitsmoment der Rotation der Molekel um die Symmetrieachse $A\,A'$ entspricht, es also gleich

$$J = 2m . r^2 = 2 . 1{,}66 . 10^{-24} . r^2$$

ist, so folgt daraus, daß bei der Anregung der Molekel die Entfernung $2r$ zwischen den beiden Wasserstoffatomen vergrößert wird.

Um nun die Werte der Trägheitsmomente J_0 und J' zu berechnen, muß man den Wert des Momentes K_0 kennen.

Dieses Moment kann nun aus der zweiten Rotation berechnet werden. Wir haben nämlich gefunden, daß von jeder Linie der R-, P-, Q-Zweige eine Reihe von sehr feinen, eng aneinanderliegenden Linien ausgeht, und wir haben diese durch die Annahme gedeutet, daß sie der Rotation der Molekel um eine zu $A\,A'$ senkrecht stehende Achse entsprechen, d. h. daß sie den Parabelzweigen $\mathfrak{R}(r)$, $\mathfrak{P}(r)$ und $\mathfrak{Q}(r)$ gehören.

Betrachten wir jetzt näher diese feinen Linien der zweiten Rotation.

Wir geben auf der Fig. 7 die Vergrößerung eines Teiles der Bande E zwischen $\lambda = 3035{,}84\ R(1)$ und $\lambda = 3027{,}40\ R'(7)$. Die weißen Absorptionslinien $R(1)$, $R(2)$, $R(3)$, $R(4)$, $R(5)$; $R'(3)$, $R'(4)$, $R'(5)$, $R'(6)$, $R'(7)$; $R''(4)$, $R''(5)$, $R''(6)$ und $R''(7)$ entsprechen den Rotationen um die Symmetrieachse; man sieht deutlich, daß jede dieser Linien eine scharfe Kante nach der ultravioletten Seite besitzt und gegen das Rote abschattiert ist; besonders deutlich sieht man das für die Linien $R'(6)$, $R(4)$ und $R'(5)$. Außerdem sieht man Reihen von feinen Linien, z. B. zwischen $R(3)$ und $R'(4)$, oder zwischen $R'(4)$ und $R''(7)$, oder zwischen $R(4)$ und $R(3)$ und $R'(4)$, oder zwischen $R'(4)$ und $R''(7)$,

oder zwischen $R(4)$ und $R'(5)$ usw. Folgende Tabelle enthält die Wellenlängen und Frequenzen einiger dieser Linien:

	λ in Luft	$\frac{1}{\lambda}$ vac.	$\Delta\frac{1}{\lambda}$		λ in Luft	$\frac{1}{\lambda}$ vac.	$\Delta\frac{1}{\lambda}$
$R(4)$	3029,20	33 002,4	—	$R(3)$	3031,01	32 982,7	—
	29,46	32 999,6	2,8		31,34	979,1	3,6
	29,64	997,6	2,0		31,60	976,3	2,8
	29,82	995,7	1,9		31,83	973,8	2,5
	29,97	994,1	1,6		32,09	970,8	3,0
	30,20	991,6	2,5		32,24	969,4	1,4
$R'(5)$	30,40	989,4	2,2	$R'(4)$	32,47	966,9	2,5

Es gelingt nicht, mehr als vier bis fünf Glieder dieser zweiten Rotation zu erhalten, denn es überlagern sich dann diese Glieder mit den Linien der R-, P-, Q-Zweige der ersten Rotation. Dies erschwert außerordentlich die Analyse der verschiedenen Zweige der $\mathfrak{R}$-, $\mathfrak{P}$- und $\mathfrak{Q}$-Parabeln. Man kann nur sagen, daß die Abschattierung der Linien nach dem Roten durch die Verschmelzung der Linien der $\mathfrak{Q}$-Parabeln erzeugt wird. Es ist also der Wert von $\sigma = \beta' - \beta_0$ sehr klein. Die $\mathfrak{R}(r)$- und $\mathfrak{P}(r)$-Parabeln haben also in erster Annäherung als Gleichungen

$$\nu = \nu_0 + (\beta_0 + \beta') \cdot r \ldots \mathfrak{R}(r)$$

und

$$\nu = \nu_0 - (\beta_0 + \beta') \cdot r \ldots \mathfrak{P}(r),$$

es sind also in erster Annäherung äquidistante Linien; die Werte von $\Delta\frac{1}{\lambda}$ sind gleich $\beta_0 + \beta'$ oder da β' fast gleich β_0 ist, hat man

$$\Delta\frac{1}{\lambda} = 2\beta_0 = \frac{h}{4\pi^2 \cdot c \cdot K_0} = \frac{55{,}3 \cdot 10^{-40}}{K_0}.$$

Nun finden wir bei der Ausmessung einer großen Anzahl von Linien der zweiten Rotation für die verschiedenen Banden, daß $\Delta\frac{1}{\lambda}$ im Mittel den Wert $2{,}4\,\mathrm{cm}^{-1}$ hat.

Es ist also das Trägheitsmoment K_0 gleich $23 \cdot 10^{-40}$.

Dieser Wert ist nicht als genau anzusehen, er kann zwischen $20 \cdot 10^{-40}$ und $26 \cdot 10^{-40}$ liegen.

Jetzt können wir das Trägheitsmoment J_0 berechnen und die Struktur der Molekel des Formaldehyds angeben.

Die Koeffizienten B_0 und B_0' sind gleich:

$$B_0 = \frac{h}{8\pi^2 . c}\left(\frac{1}{J_0} - \frac{1}{K_0}\right)$$

und

$$B_0' = \frac{h}{8\pi^2 . c}\left(\frac{1}{J_0'} - \frac{1}{K_0'}\right),$$

da nun $\frac{1}{K_0}$ gleich $0{,}04 . 10^{+40}$ ist, kann man leicht J_0 und J_0' berechnen, es ist nämlich

$$B_0 = \frac{27{,}7 . 10^{-40}}{J_0} - 0{,}04 . 27{,}7,$$

also ist

$$J_0 = \frac{27{,}7 . 10^{-40}}{B_0 + 1{,}1}.$$

Für die erste Bande A haben wir zwei verschiedene Anfangswerte und drei Endwerte der B-Koeffizienten erhalten. Daraus berechnen wir zwei Werte für das Trägheitsmoment der normalen Molekel:

$$J_0 = \frac{27{,}7 . 10^{-40}}{18{,}95 + 1{,}1} = 1{,}38 . 10^{-40}$$

und

$$J_1 = \frac{27{,}7 . 10^{-40}}{19{,}20 + 1{,}1} = 1{,}36 . 10^{-40}$$

und drei Werte für die angeregte Molekel:

$$J_0' = \frac{27{,}7 . 10^{-40}}{17{,}05 + 1{,}1} = 1{,}53 . 10^{-40},$$

$$J_1' = \frac{27{,}7 . 10^{-40}}{17{,}55 + 1{,}1} = 1{,}49 . 10^{-40},$$

$$J_2' = \frac{27{,}7 . 10^{-40}}{17{,}30 + 1{,}1} = 1{,}51 . 10^{-40}.$$

Das Trägheitsmoment J entspricht der Rotation der Molekel um die Symmetrieachse, es ist also gleich $2 . 1{,}66 . 10^{-24} . r^2$, wo r die Entfernung der H-Atome von der Achse bedeutet. Die Entfernung der beiden Wasserstoffatome voneinander ist dann gleich für die normale Molekel

$$2 r_0 = 1{,}28 . 10^{-8}\,\text{cm},$$

$$2 r_1 = 1{,}27 . 10^{-8}\ ,,$$

für die angeregte Molekel

$$2r_0' = 1{,}35 \cdot 10^{-8}\,\text{cm},$$
$$2r_1' = 1{,}33 \cdot 10^{-8}\ ,,$$
$$2r_2' = 1{,}34 \cdot 10^{-8}\ ,,$$

Man sieht, daß bei der Anregung der Molekel die Entfernung der beiden H-Atome sich vergrößert.

9. Modell der Formaldehydmolekel. Man muß nun die Werte von J und $2r$ mit denjenigen bei der Wasserstoffmolekel H_2 und bei der Wassermolekel vergleichen.

Beim Wasserstoff ist nach den neuesten Messungen von Richardson* für die normale H_2-Molekel (Quantenzustand $n = 1$)

$$J_0 = 0{,}78 \cdot 10^{-40}, \qquad 2r_0 = 1{,}005 \cdot 10^{-8}\,\text{cm},$$

für den ersten angeregten Zustand (Quantenzustand $n = 2$)

$$J_1 = 0{,}96 \cdot 10^{-40}, \qquad 2r_1 = 1{,}086 \cdot 10^{-8}\,\text{cm},$$

und für den fünften angeregten Zustand ($n = 6$) von H_2 ist

$$J_6 = 1{,}13 \cdot 10^{-40}, \qquad 2r_6 = 1{,}180 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}.$$

Für die Wassermolekel findet man** aus dem ultraroten Absorptionsspektrum, daß das Trägheitsmoment, welches der Rotation um die Symmetrieachse entspricht, gleich $J_0 = 0{,}98 \cdot 10^{-40}$ ist, die beiden anderen Trägheitsmomente sind $K_0 = 2{,}29$ und $L_0 = 3{,}27$; daraus berechnet F. Hund*** ein Modell der Wassermolekel, bei dem der Winkel gleich 64° ist, die Entfernungen H—H $= 1{,}09 \cdot 10^{-8}$ cm und O—H $= 1{,}03 \cdot 10^{-8}$ cm sind. Für dieses Modell berechnet sich das elektrische Moment gleich $\mu = 2 \cdot 10^{-18}$, was mit den Messungen gut übereinstimmt.

Fig. 12.

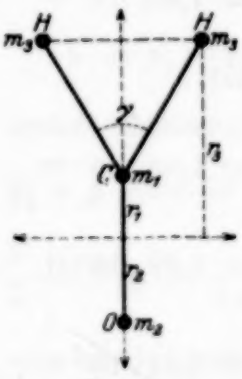


Fig. 13.

In der H_2S-Molekel sind nach F. Hund der Winkel gleich 62°, die Entfernung H—S $= 1{,}25 \cdot 10^{-8}$ cm und H—H $= 1{,}29 \cdot 10^{-8}$ cm.

Um ein Modell der Formaldehydmolekel zu berechnen, müßte man den Winkel zwischen den zwei C—H-Richtungen kennen. Aus den

* O. W. Richardson, Proc. Roy. Soc. **114**, 643, Mai 1927.
** A. Eucken, Jahrb. d. Radioakt. **16**, 361, 1919.
*** F. Hund, ZS. f. Phys. **31**, 81, 1925.

Trägheitsmomenten kann man es nicht bestimmen. Man müßte dazu noch z. B. das elektrische Moment der Molekel kennen.

Das Trägheitsmoment K ist gleich (Fig. 13):

$$2\,m_3 \cdot r_3^2 + m_1 \cdot r_1^2 + m_2 \cdot r_2^2 = 23 \cdot 10^{-40}$$

und man hat die Beziehung

$$2\,m_3 \cdot r_3 + m_1 \cdot r_1 = m_2 \cdot r_2.$$

Die Massen der Atome sind:

$$m_3 = 1{,}66 \cdot 10^{-24},$$
$$m_1 = 12 \cdot 1{,}66 \cdot 10^{-24},$$
$$m_2 = 16 \cdot 1{,}66 \cdot 10^{-24}.$$

Wenn man annimmt, daß der Winkel γ gleich 60° ist, ähnlich wie für das Wasser oder H_2S, so berechnet man:

$$r_1 = 0{,}51 \cdot 10^{-8}\,\text{cm},$$
$$r_2 = 0{,}58 \cdot 10^{-8}\ ,,$$

so daß die Molekel folgende Gestalt hat:

$$H—H = 1{,}3\ \ \cdot 10^{-8}\,\text{cm},$$
$$C—H = 1{,}3\ \ \cdot 10^{-8}\ ,,$$
$$C—O = 1{,}09 \cdot 10^{-8}\ ,,$$

Für den Fall, wo der Winkel γ gleich 90° ist, erhält man:

$$H—H = 1{,}3\ \ \cdot 10^{-8}\,\text{cm},$$
$$C—H = 0{,}92 \cdot 10^{-8}\ ,,$$
$$C—O = 1{,}24 \cdot 10^{-8}\ ,,$$

Die so erhaltenen Entfernungen zwischen C und O stimmen sehr gut überein mit den Messungen an der normalen CO-Molekel. Es ist nämlich nach den älteren Messungen von Burmeister* im Ultrarot das Trägheitsmoment von CO gleich $14{,}6 \cdot 10^{-40}$, und nach den neueren sehr genauen Messungen von Cl. Schaefer und B. Philipps** gleich $14{,}8 \cdot 10^{-40}$. Ebenso findet man aus dem sichtbaren Emissionsspektrum des CO (Ångström-Banden) für das Trägheitsmoment der normalen Molekel 14,26 und der angeregten $17{,}31 \cdot 10^{-40}$ (Hulthén***, Mc Lennan, Smith und Peters****). Man berechnet so für die Entfernung C—O in der normalen Kohlenoxydmolekel $1{,}155 \cdot 10^{-8}$ cm.

---

* W. Burmeister, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 609, 1913.

** Cl. Schaefer und B. Philipps, ZS. f. Phys. **36**, 399, 1926.

*** E. Hulthén, Ann. d. Phys. **71**, 41, 1923.

**** Mc Lennan, Smith und Peters, Trans. Proc. Roy. Soc. Canada **19**, 39, 1925.

Es ist dies, wie man sieht, ein Wert, der zwischen den beiden von uns für das Formaldehyd berechneten liegt.

Wir müssen noch hinzufügen, daß in der Molekel CO_2 die Entfernung C—O gleich $1{,}02 \cdot 10^{-8}$ cm ist. Diese Molekel muß auf Grund deren elektrischen Neutralität (Zahn* und Stuart**), deren spezifischen Wärme (Eucken***) und der Röntgenanalyse im festen Zustande (Keesom und de Smedt**** und Mark†) als geradlinig angenommen werden.

Die Entfernung der Atome C und O in der Molekel des Formaldehyds, wie in denjenigen des CO und des CO_2 ist kleiner als die Summe der Radien $\sigma/2$ der beiden Atome, die sich nach Bragg und Bohr bestimmen lassen. Man hat nämlich für O $\frac{\sigma}{2} = 0{,}65$ und für C $\frac{\sigma}{2} = 0{,}77$, so daß die Summe gleich $1{,}42 \cdot 10^{-8}$ cm ist. Dieses Resultat bedeutet, daß die beiden Kerne von gemeinsamen äußeren Elektronenbahnen umgeben sind.

10. Elektronenzustände des Formaldehyds und deren Beziehung zum Kohlenoxyd und zu den Atomen C und O. Wir haben oben gezeigt, daß alle Banden von A bis F den Übergängen der Molekel des Formaldehyds von zwei verschiedenen normalen Zuständen F_1 und F_2 auf drei angeregte f_0, f_1, f_2 entsprechen. Die beobachteten Triplette korrespondieren den Übergängen:

$$\nu_0 = F_1 \rightarrow f_0, \qquad \nu_0' = F_1 \rightarrow f_1 \quad \text{und} \quad \nu_0'' = F_2 \rightarrow f_2.$$

Da nun die Aufspaltungen $\nu_0 - \nu_0' = 43$ und $\nu_0' - \nu_0'' = 41\ \text{cm}^{-1}$ unabhängig vom Schwingungszustand der Atome und von der Rotation der Molekel sind, so sind sie durch verschiedene Elektronenbewegungen erzeugt.

Nach unserer gegenwärtigen Auffassung über die Struktur der Molekel, wie sie in den letzten Jahren von Birge, Mecke, Mulliken, Hund, Henri, Curtis und anderen entwickelt wurde, besteht eine Molekel aus einem inneren Rumpf, der die Kerne der Atome mit den inneren Elektronen enthält, und aus einer geringen Zahl von äußeren Elektronen, die um diesen Rumpf kreiseln. Diese äußeren Elektronen

* C. T. Zahn, Phys. Rev. **27**, 455, 1926.
** H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **47**, 457, 1928.
*** A. Eucken, ebenda **37**, 714, 1926.
**** W. Keesom und de Smedt, Versl. Amsterdam **33**, 4, 1924.
† H. Mark, ZS. f. Elektrochem. **31**, 523, 1925.

spielen für eine Molekel die Rolle der Valenzelektronen der Atome und können als Valenzelektronen der Molekel bezeichnet werden.

Betrachten wir z. B. die CO-Molekel. Die Elektronen der normalen und der ersten Anregungsstufen der C- und O-Atome sind auf folgende Niveaus verteilt:

Normale Atome	K	L		Angeregte Atome	K	L		M	Resonanzlinie		Erste Anregungsenergie cal
	1_1 s	2_1 $2s$	2_2 $2p$		1_1 s	2_1 $2s$	2_2 $2p$	3_1 $3s$	λ vac.	$\frac{1}{\lambda}$ cm^{-1}	
C	2	2	2	C*	2	2	1	1	1658,13	60 308,9	171 900
O	2	2	4	O*	2	2	3	1	1355,7	73 760	210 200

In der Molekel CO haben wir die beiden Kerne C und O, mit ihren K-Elektronen, und dann 10 L-Elektronen. Man kann nun annehmen, daß acht dieser Elektronen ein stabiles System bilden, es sind wahrscheinlich die vier 2_1-Elektronen und vier 2_2-Elektronen. Es bleiben dann noch zwei 2_2- (also $2p$-) Elektronen übrig, welche lockerer gebunden sind und wahrscheinlich auf ein 3_1-Niveau übergehen. Das Elektronenschema der CO-Molekel würde sich dann schreiben:

Normale Molekel	K	L		M	Erste angeregte Stufe	K	L		M	N	Resonanzbande		Erste Anregungsenergie cal
	1_1	2_1	2_2	3_1		1_1	2_1	2_2	3_1	4_2	λ	$1/\lambda$	
CO	4	4	4	2	CO*	4	4	4	1	1	2060,8	48 509,3	138 250

Es ist also sehr ähnlich dem Elektronenschema des Mg:

Normales Atom	K	L		M	Angeregtes Atom	K	L		M	N	Erste Resonanzlinie		Anregungsenergie cal
	1_1	2_1	2_2	3_1		1_1	2_1	2_2	3_1	4_2	λ	$1/\lambda$	
Mg	2	2	6	2	Mg*	2	2	6	1	1	4571,33	21 869,5	62 330

Wir nehmen an, daß sich die zwei Molekelvalenzelektronen auf einem höheren Energieniveau befinden, als in den Atomen C und O, aus denen die Molekel besteht. Diese Annahme beruht auf einer ganz allgemeinen Gesetzmäßigkeit, die von dem einen von uns gefunden worden ist*, nämlich, daß die Anregungsenergie einer Molekel viel kleiner ist als die Anregungsenergie der Atome, aus denen die

* Victor Henri et René Wurmser, Le mécanisme élémentaire des actions photochimiques. Journ. de phys. et le Radium 8, 289, 1927, siehe S. 299.

Molekel besteht. So ist z. B. für CO die erste Anregungsenergie (Resonanzbande) gleich 138 250 Kalorien pro g mol., dagegen ist diejenige von C gleich 171 900 und die von O 210 200 Kalorien.

Es entspricht dies der Annahme, daß in den Atomen C und O diese Energie dem Übergang eines Elektrons vom 2_2-Niveau auf ein 3_1 entspricht, dagegen in der CO-Molekel von dem 3_1-Niveau auf ein 4_2; die Energie ist im letzten Falle viel geringer als im ersten.

Diese Vorstellung vom Bau der Molekel führt uns dazu, die Bandenspektra der Molekel mit den Linienspektren der Atome zu vergleichen. Dieser Vergleich kann gemacht werden, erstens in bezug auf die Verteilung der verschiedenen Elektronenanregungen in den Bandenspektren und zweitens auf Grund der Analyse der Bandenstruktur.

Für die Verteilung der verschiedenen Elektronenzustände hat man in den letzten Jahren eine Reihe von zweiatomigen Molekeln untersucht, und zwar besonders H_2, He_2, N_2, O_2, NO, CO. Die Elektronenzustände lassen sich nach einer Rydberg-Ritzschen Formel einordnen und man kann die Zustände, wie für die Atome, in *S*, *P*, *D*, *F* usw. eingliedern. Für kompliziertere Molekeln ist eine solche Einordnung noch nicht gemacht, es werden jetzt eine Reihe von Untersuchungen im hiesigen Institut gemacht, wo mehrere sukzessive Elektronenzustände für die Molekeln von SO_2, NO_2, Cl_2CS, Benzaldehyd usw. näher analysiert werden.

Im Falle des Formaldehyds finden wir zwei verschiedene angeregte Elektronenzustände. Der erste entspricht der Absorptionsbande α und der zweite den Banden *A* bis *F*. Bevor wir aber diese näher analysieren, müssen wir die Bandenstruktur noch besprechen.

Die Banden der verschiedenen Molekeln bestehen aus Singuletten, Dubletten, Tripletten oder Multipletten und man muß die Aufspaltungen mit den entsprechenden Atomspektren vergleichen, wie das in den schönen Arbeiten von R. Mecke* getan worden ist.

Aus dem Resultat, daß das Formaldehydspektrum aus Tripletten besteht, muß man schließen, daß die Molekel zwei, vier oder sechs Valenzelektronen besitzt. Wenn wir zwei Valenzelektronen annehmen, so muß das Spektrum demjenigen des Mg verglichen werden. Man kann dann einen Parallelismus ziehen zwischen der Hauptserie des Magnesiums $^1S - {}^1P_{0,1,2}$ und den Tripletten des Formaldehyds.

Wenn wir nämlich annehmen, daß die Molekel im Anfangszustand zwei wenig verschiedene Trägheitsmomente besitzt, und zwar $J_0 =$

* R. Mecke, ZS. f. Phys. **42**, 390, 1927; **36**, 795, 1926.

$1{,}38 \cdot 10^{-40}$ und $J_1 = 1{,}36 \cdot 10^{-40}$, die aber einem gleichen Elektronenniveau entsprechen, so daß die Anfangsterme gleich

$$F_1 = A_1 + B_0 \cdot m^2 \quad \text{und} \quad F_2 = A_1 + (B_0 + 0{,}25) \cdot m^2$$

sind, so besitzt die Molekel drei angeregte Zustände:

$$f_0 = a_0 + (b - 0{,}25) \cdot m^2,$$
$$f_1 = a_1 + (b + 0{,}25) \cdot m^2,$$
$$f_2 = a_2 + b \cdot m^2$$

und die Aufspaltungen sind gleich:

$$f_0 - f_1 = 43{,}2\ \text{cm}^{-1},$$
$$f_2 - f_1 = 41{,}0\ \text{"}$$

Für das Mg-Atom findet man:

$$^3P_0 - {}^3P_1 = 40{,}9 \quad \text{und} \quad {}^3P_1 - {}^3P_2 = 19{,}9\ \text{cm}^{-1}.$$

Da diese Aufspaltungen sehr nahe denjenigen des Formaldehyds sind, so könnte man annehmen, daß die normale Molekel in einem S-Zustand sich befindet, die beiden Valenzelektronen wären dann als 3_1-Elektronen zu bezeichnen und die angeregten $f_{0,1,2}$-Zustände würden den ^3P-Zuständen entsprechen, d. h. daß eins der Valenzelektronen auf den 4_2-Zustand gehoben ist.

Diese Auffassung ist aber nicht die einzig mögliche; man kann nämlich mit einer größeren Wahrscheinlichkeit annehmen, daß die Formaldehydmolekel vier Valenzelektronen besitzt und so dem Si-Atom parallel zu stellen ist; die Verteilung der Elektronen würde dann folgende sein:

Normal	K	L		M	
	1_1	2_1	2_2	3_1	3_2
H_2CO . . .	4	6	2	2	2
Si	2	2	6	2	2

Die acht L-Elektronen bilden ein stabiles System und die vier übrigen verteilen sich, wie beim Si, auf 3_1- und 3_2-Zustände.

Im angeregten Zustand würde dann ein 3_2-Elektron in den 4_1-Zustand übergehen, genau wie beim Si, das Elektronenschema ist dann:

Angeregt	K	L		M		N	Resonanzlinie	
	1_1	2_1	2_2	3_1	3_2	4_1	λ	$1/\lambda$
$(H_2CO)^*$ . . .	4	6	2	2	1	1	3546,7	28 194
Si*	2	2	6	2	1	1	2524,9	39 606

Bei dieser Auffassung befindet sich die normale Formaldehydmolekel in einem $3p\,^3P$- und die angeregte in einem $4s\,^3P$-Zustand. Es müßten dann $3F$- und $3f$-Zustände existieren und das Bandenspektrum müßte bestehen aus sechs ν_0-Werten, entsprechend den Übergängen:

$$F_0 \to f_1, \quad F_1 \to f_0, \quad F_1 \to f_1, \quad F_1 \to f_2, \quad F_2 \to f_1, \quad F_2 \to f_2.$$

Daß wir nur drei ν_0-Werte erhalten haben, entsprechend den Übergängen:

$$F_1 \to f_0, \quad F_1 \to f_1, \quad F_2 \to f_2,$$

widerspricht nicht dem vorigen Resultat, denn es ist sehr gut möglich, daß im mittleren und langwelligeren Teil jeder Bande noch die anderen Übergänge zu beobachten sind, aber man kann sie nicht gut unterscheiden, wegen der großen Verwicklung und der Überlagerungen der Linien. Man braucht ja nur zu erinnern, daß sogar bei den Linienspektren solche Überlagerungen häufig auftreten, so z. B. finden Fowler und Selwyn* im C I-Spektrum nur fünf Linien, die sechste ist mit einer anderen überlagert.

Was nun die Aufspaltungen betrifft, so ist beim Si**

$$4s\,^3P_2 - 4s\,^3P_1 = 147\ \text{cm}^{-1},$$
$$4s\,^3P_1 - 4s\,^3P_0 = 77\ ,$$

beim C-Atom finden Fowler und Selwyn:

$$3s\,^3P_2 - 3s\,^3P_1 = 40{,}0\ \text{cm}^{-1},$$
$$3s\,^3P_1 - 3s\,^3P_0 = 20{,}1\ ,$$

und wir finden für das Formaldehyd:

$$4s\,^3P_2 - 4s\,^3P_1 = 43{,}2\ \text{cm}^{-1},$$

sie ist also sehr nahe derjenigen des Kohlenstoffs.

Wir können also sagen, daß die Beobachtungen am Formaldehydspektrum sich bis jetzt am befriedigendsten darstellen lassen unter der Annahme, daß die Molekel vier Valenzelektronen besitzt. Die normale Molekel befindet sich in den $3p\,^3P_{0,1,2}$-Zuständen und bei der Anregung geht sie in die $4s\,^3P_{0,1,2}$-Zustände über.

Es stellt sich jetzt die Frage, wie sich die Formaldehydmolekel zu der CO-Molekel verhält.

---

* A. Fowler und E. W. H. Selwyn, The Arc Spectrum of Carbon. Proc. Roy. Soc. (A) **118**, 34, März 1928.

** McLennan und Shaver, Trans. Roy. Soc. Canada **18**, 1, 1924.

Das Spektrum des Kohlenoxyds wurde besonders von Birge* und Johnson** untersucht und in folgendes Schema eingeordnet:

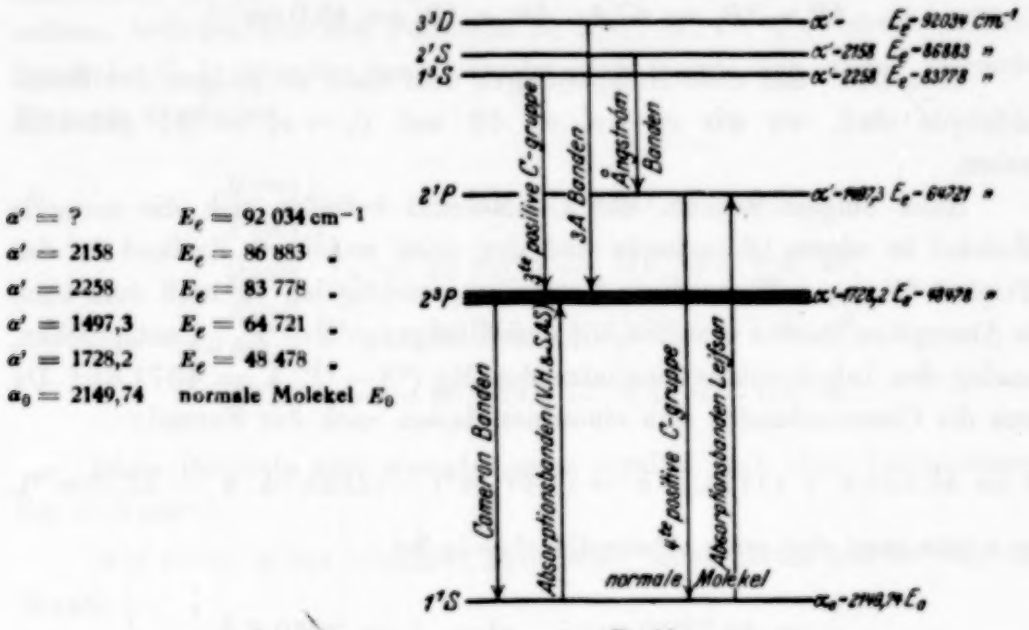


Fig. 14.

α_0 und α' geben die Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) der C–O-Atome, die Elektronenzustände der Molekel sind links angeschrieben und die entsprechenden Elektronenniveaus rechts durch E_e angegeben.

Man findet nämlich folgende fünf Emissionsspektren:

1. Vierte positive C-Gruppe und Lyman-Banden . . . $2\,^1P—1\,^1S$
2. Ångström-Banden . . . . . $2\,^1S—2\,^1P$
3. Cameron-Banden . . . . . $2\,^3P—1\,^1S$
4. Dritte positive C-Gruppe . . . . . $1\,^3S—2\,^3P$
5. 3 *A*-Banden (wenig untersucht) . . . . . $3\,^3D—2\,^3P$

Zu diesem kommt noch ein Absorptionsspektrum, welches von Leifson*** im Schumanngebiet zwischen $\lambda = 1545{,}6$ und $1264{,}6$ beobachtet wurde:

Leifsons Absorptionsbanden . . . . . $1\,^1S—2\,^1P$;

diese Banden entsprechen also den Emissionsbanden der vierten Gruppe und denen von Lyman. Es ist ein Singulettsystem und muß parallel gestellt werden der $^1S—^1P$-Resonanzlinie des Mg-Atoms ($\lambda = 2852{,}2$).

---

* R. T. Birge, The Band Spectrum of Carbon Monoxide. Phys. Rev. **28**, 1157, Dez. 1926.

** R. C. Johnson, Nature **117**, 376, 1926.

*** Leifson, Astrophys. Journ. **63**, 73, 1926.

Die Cameron-Banden* sind nicht einfach, sie lassen sich nach Birge als Triplette auffassen mit den Aufspaltungen:

$$^3P_0 - {}^3P_1 = 47{,}4, \quad {}^3P_1 - {}^3P_2 = 45{,}0\,\mathrm{cm}^{-1}.$$

Man sieht, daß diese Aufspaltungen sehr nahe denjenigen des Formaldehyds sind, wo wir $\nu_0 - \nu_0' = 43$ und $\nu_0' - \nu_0'' = 41$ gefunden haben.

Nach obigem Schema der CO-Molekel befindet sich die normale Molekel in einem ^1S-Zustande und der erste angeregte Zustand ist das Triplett $^3P_{0,1,2}$. Wenn diese Vorstellung richtig ist, so muß man auch in Absorption Banden erhalten, die dem Übergang $^1S - {}^3P_{0,1,2}$ entsprechen, analog den Interkombinationslinien des Mg ($^1S - {}^3P$, $\lambda = 4571{,}3$). Da nun die Cameronbanden sich einordnen lassen nach der Formel:

$$\nu = 48\,529{,}9 + (1724{,}78\,n' - 14{,}47\,.\,n'^2) - (2149{,}74\,.\,n'' - 12{,}70\,n''^2),$$

so müßte man eine erste Absorptionsbande bei

$$\frac{1}{\lambda} = 48\,529{,}9\,\mathrm{cm}^{-1}, \quad \text{also} \quad \lambda = 2060{,}6\,\text{Å}$$

finden.

Wir haben nun die Absorption des Kohlenoxyds bei einem Druck von 730 mm und einer Schichtdicke von 1,00 cm photographiert und finden eine deutliche Bande mit drei Kanten, die Lage dieser Bande entspricht sehr genau der vorausgesagten:

$$\lambda_1 = 2060{,}8, \qquad \frac{1}{\lambda_1} = 48\,524{,}8\,\mathrm{cm}^{-1},$$

$$\lambda_2 = 2060{,}0, \qquad \frac{1}{\lambda_2} = 48\,543{,}7 \quad ,$$

$$\lambda_3 = 2058{,}6, \qquad \frac{1}{\lambda_3} = 48\,576{,}7 \quad ,$$

alle drei Kanten sind nach dem ultravioletten Teile scharf und nach dem Rot abschattiert, wie es auch die Cameronbanden sind.

Es besitzt also die Molekel des Kohlenoxyds zwei Gruppen von Absorptionsbanden: die Leifsonschen $^1S - {}^1P$ und die von uns gefundenen $^1S - {}^3P$.

Das Absorptionsspektrum des Formaldehyds zeigt noch außer den Banden A bis P eine Bande bei $\lambda = 3700$, die wir mit dem Buch-

* W. H. B. Cameron, Phil. Mag. **1**, 405, 1926.

staben α bezeichnet haben, weil sie einem anderen System gehört. Diese Bande hat eine sehr einfache Struktur, die Linien sind sehr scharf und alle Linien lassen sich mit großer Genauigkeit in ein Dublettsystem einordnen, welches aus den Parabeln R, P, Q, R', P', Q' besteht. Diese Parabeln sind einander ganz parallel und lassen sich durch folgende Formeln darstellen:

$$\left.\begin{matrix} R(m) \\ P(m) \end{matrix}\right\} \quad \nu = 26\,990{,}2 \pm 43{,}0 \cdot m - 0{,}6 \cdot m^2,$$

$$Q(m) \quad \nu = 26\,990{,}2 - 0{,}6 \cdot m - 0{,}6 \cdot m^2,$$

$$\left.\begin{matrix} R'(m) \\ P'(m) \end{matrix}\right\} \quad \nu = 26\,969{,}0 \pm 43{,}0 \cdot m - 0{,}6 \cdot m^2,$$

$$Q'(m) \quad \nu = 26\,969{,}0 - 0{,}6 \cdot m - 0{,}6 \cdot m^2.$$

Diese Parabeln sind einander ganz parallel, mit einer Verschiebung um $21{,}2\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Wir geben in der folgenden Tabelle die beobachteten und berechneten Werte:

Bande α.

$\nu_0 = 26\,990{,}2$, $\quad \nu_0' = 26\,969{,}0$,

$B_0 + B_0' = 43{,}0$, $\quad B_1 + B_1' = 43{,}0$,

$C_0 = -0{,}6$, $\quad C_1 = -0{,}6$.

	Berechnet	Beobachtet	Intensität		Berechnet	Beobachtet	Intensität
R (1)	27 032,6	27 035,5	9	Q (1)	26 989,2	26 987,3	5
R (2)	073,8	072,1	14	Q (2)	986,6	987,3	5
R (3)	113,8	113,3	12	Q (3)	983,0	983,1	4
R (4)	152,6	153,7	8	Q (4)	978,2	978,3	3
R (5)	190,2	190,2	6	Q (5)	972,2	973,9	2
				Q (6)	965,0	966,6	3
P (1)	26 946,6	26 948,1	2	Q (7)	956,6	955,0	3
				Q (8)	947,0	948,1	2
				Q (9)	936,2	937,1	2
				Q (10)	924,0	926,1	1
R' (1)	27 011,4	27 011,0	8	Q' (1)	26 967,8	26 966,6	3
R' (2)	052,6	051,4	5	Q' (2)	965,4	966,6	3
R' (3)	092,6	091,5	6	Q' (3)	961,8	960,8	3
R' (4)	131,4	133,8	5	Q' (4)	957,0	955,0	3
R' (5)	169,0	170,2	5	Q' (5)	951,0		
				Q' (6)	943,8	941,9	2
				Q' (7)	945,4	933,0	1
P' (1)	26 925,4	26 926,1	1	Q' (8)	925,8	926,1	1

Die Fig. 15 gibt das berechnete und beobachtete Spektrum.

Man sieht, daß die Aufspaltung dieses Dubletts gleich $\nu_0 - \nu_0' = 21{,}2\,\mathrm{cm}^{-1}$ ist, und daß die Koeffizienten $B_0 + B_0'$ und $B_0 - B_0'$ gleich $B_1 + B_1'$ und $B_1 - B_1'$ sind. Die Werte dieser Koeffizienten sind:

$$B_0 = B_1 = 21{,}8,$$
$$B_0' = B_1' = 21{,}2;$$

daraus folgt für das Trägheitsmoment:

$$J_0(\alpha) = 1{,}21 \cdot 10^{-40},$$
$$J_0'(\alpha) = 1{,}24 \cdot 10^{-40}.$$

Es entspricht also diese Bande ganz anderen Elektronenzuständen der Molekel, als die übrigen Absorptionsbanden. Welche aber diese Zustände sind, können wir noch nicht entscheiden.

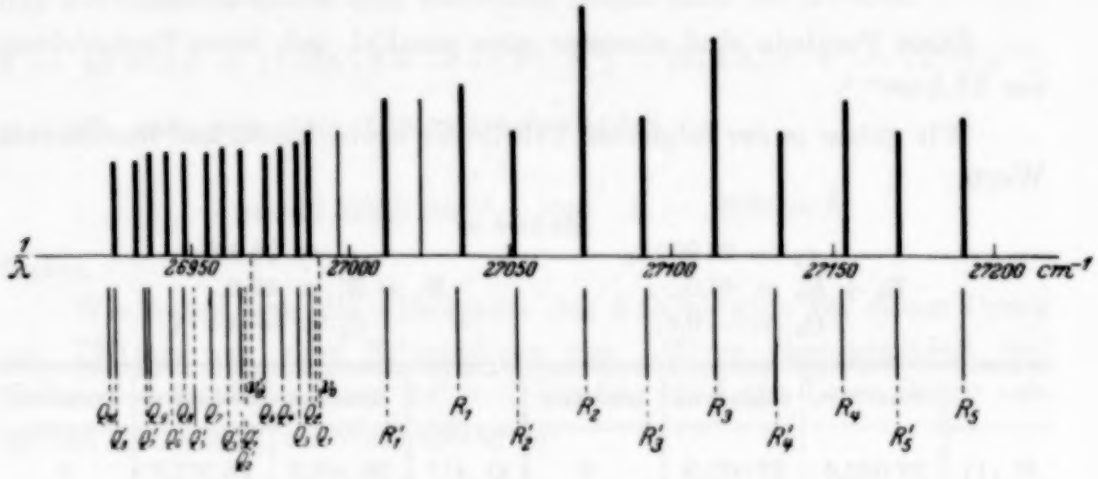


Fig. 15.

11. Einfluß der Temperatur auf die Rotation der Molekel des Formaldehyds. Wir haben das Absorptionsspektrum des Formaldehyds bei der Temperatur von 20 und bei 220°C untersucht. Es treten dabei zwei Hauptunterschiede auf. Erstens ist die Zahl der Rotationsglieder bei 220° größer als bei 20°; zweitens beginnt das Gebiet der verschwommenen Banden bei 220° früher als bei 20°.

Wenn man das Spektrum bei ähnlichen Mengen des Dampfes photographiert, so findet man, daß in jeder Bande der langwellige Teil bei 220° eine größere Ausbreitung hat als bei 20°, es vergrößert sich besonders die Zahl der Q- und P-Glieder.

Wir geben auf der Fig. 16 die Linien des langwelligen Teiles der Bande E oben bei 220 und unten bei 20°, man sieht deutlich den Unterschied.

In der folgenden Tabelle haben wir die Anzahl der verschiedenen Glieder in allen Banden bei den beiden Temperaturen zusammengestellt.

Das zweite Resultat ist, daß bei höherer Temperatur das verschwommene Gebiet früher beginnt als bei 20°. So sind schon die Banden *G* und *H* etwas verschwommen bei 220°, dagegen bei 20° ist es erst die Bande *H*, welche verschwommen zu werden beginnt.

Dieses Resultat muß verglichen werden mit demjenigen, das der eine von uns (Sv. A. Schou) für das Acetaldehyd und de Hemptinne im hiesigen Institut für das Benzaldehyd erhalten hat. Bei Erhöhung der Temperatur verschwinden die feinen Banden des Acetaldehyds vollständig

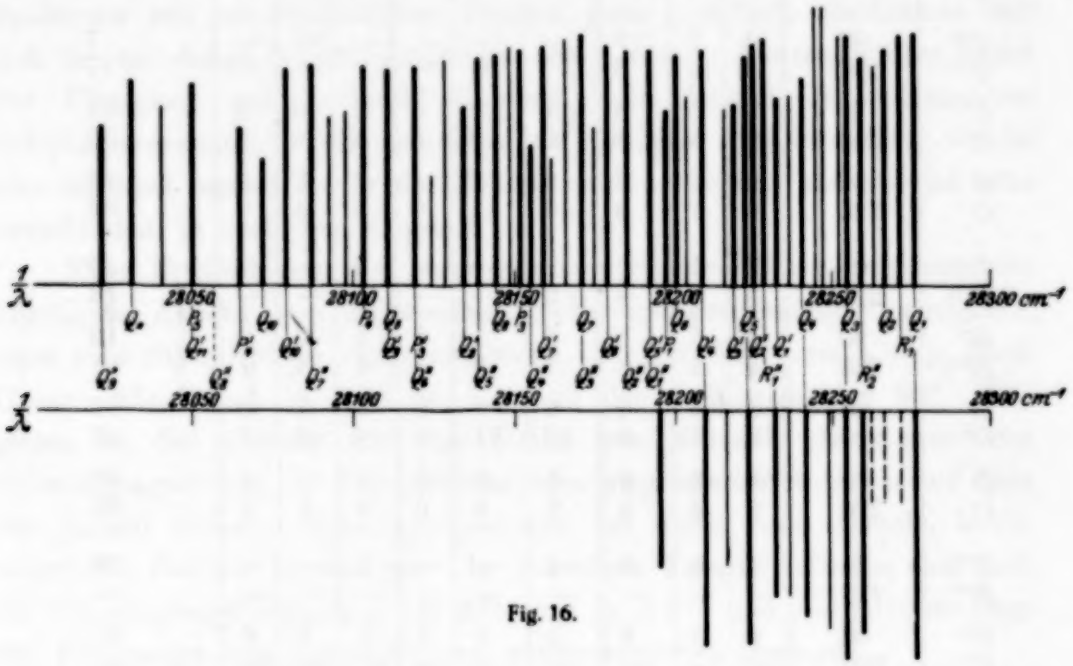


Fig. 16.

und man bekommt eine kontinuierliche Absorption. Dasselbe findet auch de Hemptinne für das Benzaldehyd, wo die feinen Banden zwischen 2800 und 2600 bei Erhöhung der Temperatur in eine breite Kontinuierliche übergehen und dann bei Erniedrigung der Temperatur wieder auftreten.

Diese Frage nach dem Einfluß der Temperatur auf die Struktur des Bandenspektrums wird jetzt für verschiedene Molekeln von dem einen von uns (V. Henri) mit de Hemptinne untersucht.

12. Prädissoziation der Molekel des Formaldehyds. Der eine von uns* hat bei der Untersuchung der Absorptionsspektra einer

* V. Henri, Structure des molécules. Paris, Herrmann, 1925, S. 82; V. Henri et R. Wurmser, Le mécanisme élémentaire des actions photochimiques. Journ. de phys. et le Radium 8, 299, 1927.

Anzahl der Rotationsglieder bei 20 und 220°.

Bande	Temperatur	R	R'	R''	Q	Q'	Q''	P	P'	P''	Anzahl der eingeordneten Glieder
A	20°	5	6	7	5	5	0	2	0	0	30
A	220	6	7	8	11	11	9	5	4	4	65
B'''	20	0	0	—	—	—	—	—	—	—	0
B'''	220	3	4	—	—	—	—	—	—	—	7
B'	20	4	6	7	4	0	0	1	0	0	22
B'	220	6	7	7	9	9	6	4	3	2	53
B	20	5	6	8	9	9	5	2	1	2	47
B	220	6	7	8	9	9	7	4	3	2	55
C'''	20	4	3	0	—	—	—	—	—	—	7
C'''	220	5	6	6	—	—	—	—	—	—	17
C'	20	3	5	5	4	3	0	1	0	0	21
C'	220	3	5	8	10	10	8	5	4	3	56
C	20	5	6	8	8	8	4	3	2	2	46
C	220	6	7	8	10	11	8	5	4	3	62
D'''	20	4	5	0	1	—	—	0	—	—	10
D'''	220	5	6	8	3	—	—	1	—	—	23
D''	20	4	5	5	3	1	0	1	0	0	19
D''	220	4	5	8	9	9	7	4	4	1	51
D'	20	3	5	6	6	5	0	2	1	0	28
D'	220	3	5	8	10	11	8	5	4	3	57
D	20	5	7	8	8	8	5	3	2	1	47
D	220	6	8	9	9	9	6	4	3	2	56
E'''	20	5	5	8	4	—	—	1	—	—	23
E'''	220	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
E''	20	4	6	8	6	4	3	2	1	0	34
E''	220	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
E'	20	5	6	7	8	7	5	2	1	0	41
E'	220	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
E	20	5	6	7	7	5	0	1	1	0	32
E	220	5	7	7	7	6	2	2	1	0	37
F'''	20	3	5	6	0	—	—	—	—	—	14
F'''	220	4	5	7	2	—	—	—	—	—	18
F''	20	4	5	6	4	3	0	1	0	0	23
F''	220	4	5	6	9	9	7	4	4	2	50
F'	20	3	4	8	4	2	0	1	0	0	22
F'	220	3	4	8	8	9	6	4	3	2	47
F	20	5	6	8	7	6	1	2	1	0	36
F	220	5	6	9	7	7	4	3	2	1	44
Summe	bei 20°	76	97	112	88	66	23	25	10	5	502
	„ 220	74	94	115	113	110	78	50	39	25	698

großen Anzahl von verschiedenen Dämpfen eine ganz allgemeine Erscheinung beobachtet, die sich in den letzten Jahren durch neue Beobachtungen immer mehr und mehr angereichert hat. Dieser Erscheinung wurde der Name der Prädissoziation der Molekel gegeben. Wenn man die Struktur einer Reihe von Banden für dieselbe Elektronenanregung und steigende Vibrationszustände der Atome untersucht, so sieht man, daß von einer gewissen Grenze an die Banden verschwommen und kontinuierlich werden, die Feinstruktur der Rotation verschwindet und nur die Vibrationszustände sind gequantelt. In gewissen Fällen, wie S_2, NO_2, SO_2, ist der Übergang vom Spektrum mit Feinstruktur zum Spektrum mit kontinuierlichen Banden ganz plötzlich, die Grenze läßt sich bis auf einige Zehntel Ångström bestimmen; in anderen Fällen findet der Übergang ganz allmählich statt. Die Anzahl der sukzessiven Schwingungszustände mit gequantelter Rotation (Feinstruktur), welche eine Molekel besitzt, bevor der Prädissoziationszustand auftritt, ist sehr verschieden, je nach den Körpern.

Eine Molekel kann bei einer gewissen Elektronenanregung nur eine begrenzte Anzahl von sukzessiven Schwingungsanregungen aushalten, ohne ihre Stabilität zu verlieren; wenn aber der Wert von $p' - p_0$ diese Grenze übersteigt, so tritt der Zustand der Prädissoziation auf. Wir geben in der Tabelle für eine Reihe von Molekeln die Anzahl der Schwingungsstufen mit Feinstruktur, also gequantelter Rotation und dann die Anzahl weiterer Schwingungsstufen, bei denen man schmale, kontinuierliche Banden beobachtet. In derselben Tabelle befinden sich auch die Schwingungsfrequenzen der Atome α in cm^{-1} und die mittlere Lage des Übergangs vom normalen zum prädissoziierten Zustande.

Die Untersuchung der Eigenschaften der Molekel in diesem Prädissoziationszustand hat gezeigt, daß sie chemisch reaktionsfähig wird, daß die Fluoreszenz bei Anregung mit den betreffenden Strahlen eine sehr schwache ist und daß die Schwingungsfrequenz der Atome eine kleinere wird, d. h. daß die Entfernung der Atome in der Molekel sich vergrößert. Es ist also ein Zustand, der einen Übergang von der stabilen Molekel zu der dissoziierten darstellt.

Im Falle des Formaldehyds beobachtet man sehr schön das Verschwommenwerden der Banden.

Die Hauptbanden A bis H mit den dazwischenliegenden gestrichenen Banden entsprechen acht sukzessiven Schwingunganregungen der Molekel, also acht Werten von $p' - p_0$; für alle diese Banden findet man eine Feinzerlegung, welche der gequantelten Rotation der Molekel entspricht.

Molekeln	α in cm^{-1}	Anzahl der Schwingungsstufen der stabilen Molekel	Prädissoziationsgrenze	Weitere Schwingungsstufen $p' - p_0$
S_2	394	14	2794	8
SO_2	220	22	2800	9
H_2CO	1231	8	2700	6
Cl_2CO	457	9	2700	7
Benzol	921	10	2200	1
Phenol	781	4	2580	2 oder 3
Cl-Benzol	930	4	2500	2
Br-Benzol	959	4	2550	2
Anilin	460	6	2500	2
o-Cresol	704	3	2600	2
m-Cresol	693	2 oder 3	2680	2
p-Cresol	808	3 oder 4	2640	2
o-$Cl_2C_6H_4$	1090	3	2600	3
m-$Cl_2C_6H_4$	1102	3 oder 4	2580	3
p-$Cl_2C_6H_4$	1059	3	2650	3
o-$Br_2C_6H_4$	887	2	2700	4
m-$Br_2C_6H_4$	958	2	2700	4
p-$Br_2C_6H_4$	1018	2	2720	4
p-Chinon	1110	4	4420	3
Acrolein	—	3	3380	5
Furfurol	—	2	2630	4
Pyridin	480	4	2750	2
CH_3NH_2	280	3	2450	14

Bei der Bande H ($\lambda = 2750$) ist die Feinstruktur der zweiten Rotation, d. h. der Rotation mit dem großen Trägheitsmoment K, nicht mehr zu sehen; die Linien sind verbreitert. Bei der nächsten Bande K ($\lambda = 2670$) ist schon die Absorption kontinuierlich, die Bande hat eine Breite von etwa 4 Å und die Verteilung der Intensität innerhalb dieser Bande entspricht dem Bilde einer Bande wie H, in der die Linien stark verbreitert sind und sich überlagern. Man beobachtet noch weitere vier oder fünf Schwingungsstufen, bei denen die Banden eine Breite von 4 bis 8 Å haben und ganz kontinuierlich sind.

Wir geben auf der Fig. 17 eine Photographie der Bande K mit den zwei Fe-Linien $\lambda = 2666{,}64$ und 2664,67 und darüber bei derselben Vergrößerung die Bande D ($\lambda = 3145$); man sieht deutlich den Unterschied in der Struktur der beiden Banden (D mit Feinstruktur, K ohne).

Die Grenze, für welche die Prädissoziation der Molekel auftritt, ist ungefähr $\lambda = 2670$; sie entspricht einer Anregungsenergie der Molekel um 107000 cal/mol. g (= 3,03 Volt), von denen 80000 cal der Elektronenanregung entsprechen (Bande A bei $\lambda = 3540$) und 27000 cal die Erhöhung der Schwingungsenergie repräsentieren.

Wenn die Temperatur auf 220° C gebracht wird, so verschiebt sich die Prädissoziationsgrenze nach dem langwelligen Ende, sie tritt schon bei $\lambda = 2750$ auf (Anregungsenergie = 103600 cal). Es ist dies eine allgemeine Tatsache, wie wir sie beim Acetaldehyd beobachtet haben und

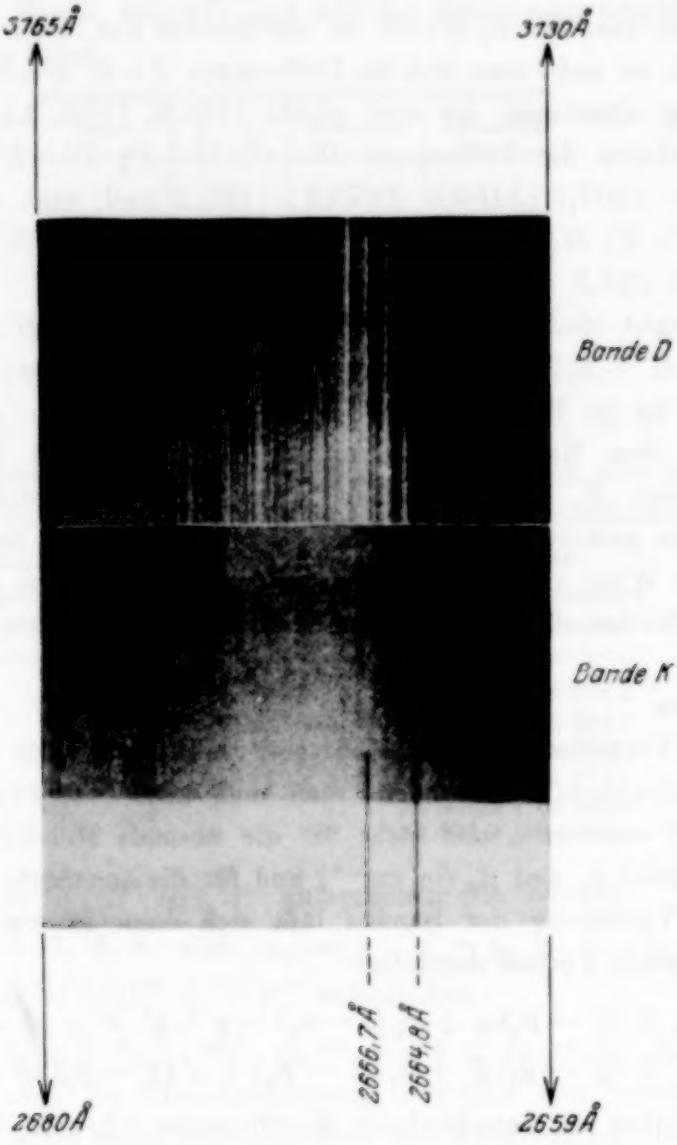


Fig. 17.

wie es de Hemptinne für Benzaldehyd, Benzol und andere Substanzen erhalten hat. Diese Erscheinung, welche eine Additionswirkung der translatorischen Wärmebewegungen der Molekel mit den intramolekularen Oszillationsbewegungen der Atome beweist, wird in einer speziellen Arbeit des einen von uns mit de Hemptinne ausführlich besprochen.

13. Schwingungsbewegungen der Atome des Formaldehyds. Wir haben gesehen, daß das Absorptionsspektrum des Formaldehyds aus einer Anzahl von Banden besteht, die den verschiedenen Schwingungszuständen der Atome entsprechen. Es handelt sich jetzt darum, dieses Vibrationsspektrum zu analysieren.

Wenn man die ν_0-Werte für die Banden von A bis F untereinander vergleicht, so sieht man, daß die Differenzen $A-B$, $B-C$, $C-D$, $D-E$ regelmäßig abnehmen, sie sind gleich 1186,9, 1165, 1141 und 1128,9; ebenso nehmen die Differenzen $B'-C'$, $C'-D'$, $D'-E'$, $E'-F'$ regelmäßig ab: 1207,3, 1190,4, 1175,1, 1160,1 und auch die Differenzen $B-B'$, $C-C'$, $D-D'$, $E-E'$, $F-F'$, für welche man 361, 318,7, 269,3, 223,1 und 195,1 erhält.

Dagegen sind die Differenzen $C'-C''$, $C''-C'''$, $D'-D''$, $D''-D'''$, $E'-E''$, $E''-E'''$, $F''-F'''$ und $F'''-F''''$ untereinander fast alle gleich, der Wert ist im Mittel 341.

Aus dem Resultat, welches wir in § 7 gegeben haben, daß die Koeffizienten $B_0 + B'$ denselben Wert für die ungestrichenen Banden wie für die gestrichenen haben, hatten wir geschlossen, daß diese Banden demselben Wert von $p'-p_0$ entsprechen. Wir können also annehmen, daß den Banden A, B, C, D, E, F die sukzessiven Werte

$$p'-p_0 = 0,\ 1,\ 2,\ 3,\ 4,\ 5$$

entsprechen.

Die Verteilung der Banden läßt sich nicht mit einer einzigen Vibrationsfrequenz α darstellen, man muß noch eine zweite Vibrationsfrequenz β annehmen, und zwar für die normale Molekel sind die Frequenzen gleich α_0 und β_0 (in cm^{-1}) und für die angeregte α' und β'.

Die Verteilung der Banden läßt sich dann in erster Annäherung durch folgende Formel darstellen:

$$\nu = \nu_0 + (p'-p_0)\alpha' + p_0(\alpha'-\alpha_0) - p'^2 \cdot \alpha' \cdot x' + p_0^2 \cdot \alpha_0 \cdot x_0 + (q'-q_0)\beta' + q_0(\beta'-\beta_0) + q'(p'-p_0)(\beta'-\beta_0) + \cdots,$$

in dieser haben die verschiedenen Koeffizienten folgende Werte:

$$\begin{aligned} \nu_0 &= 27880{,}8, \\ \alpha' &= 1231{,}3, \\ \alpha_0 &= 1572{,}3, \\ \alpha' x' &= 8, \quad \alpha_0 \cdot x_0 \text{ vorläufig} = 0, \\ \beta' &= 398, \\ \beta_0 &= 441. \end{aligned}$$

Es entsprechen die Banden B', C', D', E', F'' den Werten

$p - p_0 = 1, 2, 3, 4, 5$ mit $p_0 = 0$ und $q' - q_0 = 0$, $q_0 = 0$;

man hat also für diese die Formel:

$$\nu = 27880{,}8 + (p' - p_0)\,1231{,}3 - p'^2 \cdot 8,$$

die berechneten Werte stimmen gut mit den gefundenen überein, wie es folgende Tabelle zeigt.

Bande	$p' - p_0$	Berechnet	Gefunden
B' . . .	1	29 104,1	29 104,1
C' . . .	2	30 311,1	30 311,4
D' . . .	3	31 502,7	31 501,8
E' . . .	4	32 678,0	32 676,9
F'' . . .	5	33 837,3	33 837,0

Man erhält die Banden A, B, C, D, E, F, wenn man

$p' - p_0 = 0, 1, 2, 3, 4, 5$, $p_0 = 0$ und $q' - q_0 = 1$, $q_0 = 0$

einsetzt; die Übereinstimmung ist hier nicht mehr so gut, aber man würde wahrscheinlich durch höhere Glieder eine bessere Übereinstimmung finden. Man bekommt nämlich in erster Annäherung die Werte:

Bande	$p' - p_0$	$q' - q_0$	Berechnet	Gefunden
A	0	1	28 278,8	28 278,2
B	1	1	29 459,1	29 464,1
C	2	1	30 623,1	30 630,1
D	3	1	31 771,7	31 771,1
E	4	1	32 904,0	32 900,0
F	5	1	34 020,3	34 032,1

Die Banden C'', D'', E'', F''' entsprechen den Werten

$p' - p_0 = 2, 3, 4, 5$ mit $p_0 = 1$, $q' - q_0 = 0$, $q_0 = 0$.

Die Banden C''', D''', E''', F'''' entsprechen:

$p' - p_0 = 2, 3, 4, 5$ mit $p_0 = 2$, $q' - q_0 = 0$, $q_0 = 0$.

Hier ist auch die Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Werten nicht sehr gut, aber mit Hilfe von höheren Gliedern könnte man eine bessere Übereinstimmung erhalten.

Nach diesen Resultaten besitzt die Formaldehydmolekel zwei charakteristische Schwingungsfrequenzen, welche in der normalen Molekel gleich $\alpha_0 = 1572{,}3\,\mathrm{cm}^{-1}$, $\beta_0 = 441\,\mathrm{cm}^{-1}$ und in der angeregten gleich $\alpha' = 1231{,}3$ und $\beta' = 398$ sind.

Man sieht, daß bei der Anregung der Molekel die Schwingungsfrequenzen kleiner werden; es folgt daraus, daß die Entfernungen der

schwingenden Atome sich im angeregten Zustande vergrößern, wie ja das auch aus der Vergrößerung des Trägheitsmomentes von uns gezeigt wurde.

Bande	$p'-p_0$	p_0	Berechnet	Beobachtet
C''	2	1	29 970,1	29 976,6
D''	3	1	31 161,7	31 158,7
E''	4	1	32 337,0	32 336,2
F'''	5	1	33 496,3	33 516,8
C'''	2	2	29 639,1	29 631,1
D'''	3	2	30 820,7	30 820,1
E'''	4	2	31 996,0	31 983,6
F''''	5	2	33 155,3	33 163,0

Die relative Änderung der Schwingungsfrequenz ist gleich

$$\text{für } \alpha \qquad \frac{\alpha_0 - \alpha'}{\alpha_0} = \frac{341}{1572{,}3} = 0{,}217,$$

$$\text{für } \beta \qquad \frac{\beta_0 - \beta'}{\beta_0} = \frac{43}{441.} = 0{,}093$$

und für die Trägheitsmomente

$$\frac{J_0' - J_0}{J_0} = \frac{1{,}53 - 1{,}38}{1{,}38} = 0{,}109,$$

$$\frac{J_1' - J_1}{J_1} = \frac{1{,}49 - 1{,}36}{1{,}36} = 0{,}095.$$

Man sieht, daß die relative Änderung des Trägheitsmomentes um die Symmetrieachse der Molekel dieselbe ist, wie die relative Änderung der Frequenz β. Dieses würde darauf hinweisen, daß die Frequenz β der Schwingung der beiden Wasserstoffatome gegeneinander entspricht, die Frequenz α würde dann der Schwingung der C—O-Atome korrespondieren.

Man könnte in erster Annäherung bei rein harmonischen Schwingungen annehmen, daß $\frac{\beta_0}{\beta'} = \sqrt{\frac{r'^3}{r_0^3}}$ ist*, wo $2r_0$ und $2r'$ die Entfernungen zwischen den beiden Wasserstoffatomen in der normalen und der angeregten Molekel sind, wie wir sie in § 8 gegeben haben.

Man findet nun:

$$\sqrt{\frac{r'^3}{r_0^3}} = \sqrt{\frac{1{,}35^3}{1{,}28^3}} = 1{,}083$$

und $\frac{\beta_0}{\beta'}$ ist gleich 1,10, also in guter Übereinstimmung.

* V. Henri, Structure des molécules. Paris 1925, S. 95.

Die Schwingungsfrequenz $\alpha = 1572{,}3$ würde dann den C–O-Atomen entsprechen. Nun findet man, daß in der Kohlenoxydmolekel für den normalen Zustand ^1S $\alpha_0 = 2149\,\mathrm{cm}^{-1}$ ist und für die angeregten Zustände ^1P $\alpha' = 1497{,}3$ und ^3P $\alpha' = 1728{,}2\,\mathrm{cm}^{-1}$. Es sind dies Werte, welche von ähnlicher Größenordnung sind, wie das α des Formaldehyds.

Andererseits wurde von L. Light* im hiesigen Laboratorium für den Glyoxaldampf HCO.COH die Frequenz $\alpha = 1418\,\mathrm{cm}^{-1}$ gefunden, also ein Wert, der nahe demjenigen des Formaldehyds liegt.

Es ist also sehr wahrscheinlich, daß die Frequenz α der CO-Gruppe entspricht. Aus der angenäherten Beziehung $\frac{\alpha_0}{\alpha'} = \sqrt{\frac{\varrho'^3}{\varrho_0^3}}$, wo ϱ' und ϱ_0 die Entfernung C $\leftrightarrow$ O in der angeregten und normalen Molekel sind, berechnet man:

$$\frac{\varrho'}{\varrho_0} = 1{,}177,$$

und da wir früher für die Entfernung C—O $1{,}09 \cdot 10^{-8}$ cm (bei $\gamma = 60^0$) gefunden haben, so wird bei der Anregung der Molekel diese Entfernung gleich $1{,}28 \cdot 10^{-8}$ cm. Diese Vergrößerung scheint etwas zu groß zu sein, aber man muß ja bedenken, daß die obige Berechnung nur ganz angenähert ist.

14. Absorptionsspektrum des Formaldehyds in Lösung. Wir haben das Formaldehyd außer im Dampfzustand ebenfalls in Lösung untersucht, und zwar im Wasser und im Hexan. Man weiß, daß sich das Formaldehyd in Wasser sehr leicht polymerisiert und mit Wasser unter Bildung eines Hydrats reagiert. Es ist wichtig, zu wissen, ob man daneben doch eine gewisse Proportion des monomolekularen Formaldehyds in Wasser erhalten kann.

Die Untersuchung des Absorptionsspektrums hat nun gezeigt, daß keine Banden in dem Gebiet zwischen 3000 und 2700 auftreten. Es tritt dagegen eine kontinuierliche allgemeine Absorption auf im äußeren Ende des Ultravioletten; diese Absorption beginnt bei 2400 und steigt immer mehr und mehr gegen das Ultraviolett.

Ein ganz ähnliches Verhalten bekommt man für die wässerige Lösung von Chloralhydrat.

Man kann daraus schließen, daß in Wasser das Formaldehyd keine carbonylhaltigen monomolekularen oder polymolekularen Molekeln enthält. Es ist alles hydratisiert.

---

* L. Light, ZS. f. phys. Chem. **122**, 414, 1925.

Für das Acetaldehyd hat der eine von uns * gefunden, daß in normaler wässeriger Lösung 26 % hydratisiert sind.

Beim Auflösen des Formaldehyddampfes in optisch reinem Hexan bei — 70° bekommt man eine Lösung, welche, photographiert bei derselben Temperatur, ein Absorptionsspektrum mit 17 schmalen Banden zwischen 3542 und 2700 Å besitzt. Diese Banden besitzen dieselben Lagen wie die Absorptionsbanden des Dampfes, es findet nur in Hexan eine kleine Verschiebung nach Rot statt.

Folgende Tabelle gibt die Lagen der Dampfbanden mit Feinstruktur und diejenigen der Lösungsbanden.

	Formaldehyd in Hexan			Formaldehyd in Dampf	
	Absorption zwischen	Maximum	Int.	Absorption zwischen	Stärkste Linie
A	3542—3520	3530	2	3567—3517	3530,7
B'	3443—3430	3435	1	3456—3418	3430,9
B	3405—3380	3392	3	3416—3377	3389,3
C'	3305—3290	3295	2	3324—3288	3294,7
C	3278—3250	3265	5	3288—3249	3260,4
D''	3220—3305	3212	1	3231—3198	3203,3
D'	3170—3140	3170	3	3198—3164	3170,4
D		3145	8	3164—3133	3143,4
E''	3090—3080	3085	2	3102—3082	3088,7
E'	3070—3028	3043	9	3075—3049	3054,2
E	—	—	—	3048—3028	3035,8
F'''	2995—2982	2985	4	2999—2975	2978,9
F'	2962—2930	2940	10	2969—2948	2951,9
F	—	—	—	2948—2928	2935,0
G'''	2915—2910	—	1	2919—2902	—
G''	2900—2880	—	3	2898—2874	—
G' + G	2864—2830	—	7	2863—2835	—
H''	2800—2785	—	2	2801—2786	—
H' + H	2765—2750	—	3	2775—2743	—

Die Lösungsbanden besitzen keine Feinstruktur, wie ja das überhaupt bei allen Absorptionsspektren in Lösungen beobachtet wird.

Es ist also dadurch bewiesen, daß man Formaldehyd, gelöst in Hexan, bei tiefer Temperatur in monomolekularer Form erhält.

Diese Arbeit wurde mit Hilfe des Rockefeller International Education Board ausgeführt, denn der eine von uns (Svend Aage Schou) ist dessen Fellow gewesen; wir sprechen hier dem Board unsere Dankbarkeit aus. Wir danken ebenfalls sehr Frau Professor Vera Henri für die große Sorgfalt und Präzision, mit der sie die zahlreichen Photographien und Vergrößerungen der Platten ausgeführt hat.

* Sv. A. Schou, C. R. **182**, 965, 1926.

(Aus dem III. physikalischen Institut der Universität Wien.)

Der photoelektrische Effekt an submikroskopischen Teilchen.

Von **Karl Scharf** in Wien.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Mai 1928.)

Hg-, Bi-, Se- und S-Teilchen, welche durch Verdampfen in reinem Stickstoff erzeugt wurden, wurden nach der Ehrenhaftschen Kondensatormethode auf ihr lichtelektrisches Verhalten geprüft, mit besonderer Berücksichtigung des sogenannten „inversen" Photoeffekts (Abgabe positiver Ladung). Versuche mit paraffinierten Kondensatorplatten brachten den Beweis dafür, daß die gewonnenen Resultate durch den Einfluß der eventuell mitbestrahlten Kondensatorplatten nicht gefälscht worden waren. Die untersuchten Substanzen verhielten sich vorwiegend normal. Inverse Aufladungen traten an Einzelteilchen nur selten auf, in größerer Anzahl hingegen in dichten Teilchenschwärmen, die durch starkes Erhitzen der Substanz erzeugt worden waren. Die Anzahl der im Schwarm invers aufgeladenen Teilchen war umgekehrt proportional der normalen Empfindlichkeit, deren absteigende Reihenfolge sich auf Grund der Verzögerungszeiten ergab zu: Hg, Bi, Se, S.

1. Einleitung.

Als Hallwachs* seine ersten Versuche über Lichtelektrizität anstellte, ergab sich zunächst keine Unipolarität des photoelektrischen Effekts. Erst nach sorgfältiger Reinigung der untersuchten Metallplatte zeigte diese bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht nur eine Abgabe negativer Elektrizität, während sie die positive behielt. Die Erklärung dieser Unstimmigkeiten war darin zu suchen, daß die metallische Hülle des Elektroskops, an dessen Kollektor die zu untersuchende Platte befestigt war, ebenfalls vom breiten Strahlenbündel des ultravioletten Lichtes getroffen worden war und ebenso negative Elektrizität abgab, die zum Teil von der untersuchten Platte aufgenommen wurde. War die Platte aber gereinigt und poliert, so war ihre Empfindlichkeit gegenüber der abgenutzten Elektroskophülle wesentlich größer, so daß sie nun mehr negative Ladung verlor, als sie von den umgebenden Metallteilen aufnahm, und sich daher dauernd positiv aufladen konnte.

Auch späterhin berichtet Branly** von einer „Zerstreuung positiver Elektrizität durch Einwirkung von Licht", was aber von Elster und Geitel*** widerlegt werden konnte. Diese konnten nämlich nachweisen,

---

* W. Hallwachs in Marx, Handb. der Radiologie **3**, 245, 1916.

** E. Branly, C. R. **110**, 751—754, 1890; **114**, 68—70, 1892.

*** J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. **57**, 24—33, 1896.

daß Branlys Resultate vollständig darauf zurückzuführen waren, daß das von der zu untersuchenden Platte reflektierte Licht an Apparaturteilen negative Ladungen auslöste, die von der Platte aufgenommen wurden und an dieser eine Abgabe positiver Elektrizität vortäuschten.

Auch bei weiteren lichtelektrischen Arbeiten ergab sich bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht öfter eine Abgabe positiver Elektrizität, die aber immer auf Fehlerquellen zurückgeführt wurde. So konnte z. B. P. Lenard* die negative Aufladung von Metallplatten bei Bestrahlung mit sehr kurzwelligem Licht durch den Nachweis der lichtelektrischen Empfindlichkeit des die Platte umgebenden Gases aufklären.

Die Abgabe positiver Elektrizität von Flüssigkeiten (Wasser, Alkohol, Essigäther) wurde auf ähnliche Art durch Annahme von Differenzladungserscheinungen erklärt**.

Als jedoch P. Lenard*** den Beweis erbrachte, daß der bei der lichtelektrischen Erregung auftretende Primärprozeß einer Kathodenstrahlung identisch sei, war es naheliegend, auch das Vorhandensein von lichtelektrischen Kanalstrahlen anzunehmen, die auch H. Dember**** feststellen konnte: Bei Belichtung einer durchlöcherten Cu-Platte im Vakuum, der ein Platinnetz als Anode gegenüberstand, konnten eventuell auftretende positive Ladungen auf einer hinter der belichteten Platte aufgestellten Metallplatte konstatiert werden. H. Dember konnte auch nachweisen, daß die positiven Ladungen nicht aus dem Gase herrührten, da das die Ladungen beschleunigende Feld zu klein war, um Stoßionisation des Gases zu bewirken und auch eine direkte Ionisierung durch das ultraviolette Licht, wie besonders untersucht wurde, nicht stattfand. H. Dember schloß daher, daß die Träger der positiven Ladungen direkt aus der metallischen Kathode stammen. Er fand noch, daß die positive Ausstrahlung wesentlich geringer ist als die negative, so daß die Unipolarität des lichtelektrischen Effekts auf ein Überwiegen der negativen Ausstrahlung zurückzuführen sei.

Nach Du Bridge† werden die inneren lichtelektrischen Kanalstrahlen durch zerstreutes ultraviolettes Licht an der Auffangeelektrode vorgetäuscht.

---

* P. Lenard, Ann. d. Phys. (4) **1**, 486—507, 1900.
** M. La Rosa und V. Cavallaro, Cim. **6**, 39—47, 1913.
*** P. Lenard, Wien. Ber. **108**, 1649—1666, 1899.
**** H. Dember, Ann. d. Phys. **30**, 137—165, 1909.
† L. A. Du Bridge, Phys. Rev. **25**, 201, Februar 1925.

Da alle Autoren, die am makroskopischen Material gearbeitet hatten, nur so weit schließen konnten, daß die Zerstreuung positiver Elektrizität, wenn sie überhanpt vorhanden, von so geringer Intensität sei, daß sie nicht mehr gemessen werden könne, so durfte man die Klärung gerade dieser Frage von der Anwendung der Ehrenhaftschen Kondensatormethode* erhoffen, welche die Messung kleinster Ladungsänderungen gestattet.

A. Joffe**, der zum ersten Male diese Methode für lichtelektrische Untersuchungen anwandte, beobachtete bei Metallteilchen, die er in einem Kondensator mit 4 mm Plattendistanz untersuchte, nur den normalen Photoeffekt, d. h. die Abgabe von negativen Ladungen. Ein Bestrahlen der Platten wird durch sorgfältige Justierung und Konvergenz des Strahles im Kondensator vermieden. Vielmehr macht sich Joffe die Bestrahlung der Platten, was durch Divergentmachen des Strahles bewirkt wird, in der Weise zunutze, daß er die vom ultravioletten Licht positiv aufgeladenen Teilchen durch die von den Platten abgegebenen negativen Ladungen wieder ablädt.

Fast zur gleichen Zeit wie Joffe untersuchten E. Meyer und W. Gerlach*** kleine Metallteilchen in einem Millikanschen Kondensator, der die verhältnismäßig große Plattendistanz von etwa 16 mm besaß. Die Teilchen wurden wie bei Joffe durch Zerstäuben im Lichtbogen erzeugt. Der Hauptgegenstand ihrer Untersuchungen war die Bestimmung der Zeiten, welche vom Beginn der Bestrahlung bis zur Aufladung der Teilchen verstrichen und die sie „Verzögerungszeiten" nannten.

Die Größe dieser Verzögerungszeiten zeigte aber bei ein und derselben Substanz bei nahezu gleichem Radius der Teilchen große Schwankungen, was sie später dahin ausdeuteten, daß die Abgabe der Ladungen unter der Einwirkung des ultravioletten Lichtes ein statistischer Vorgang sei. Bevor sie aber diese Konsequenz zogen, mußten sie sicher sein, daß sie jede Störung des Effekts ausgeschlossen hätten. Sie untersuchten daher auch den Einfluß der Plattenbestrahlung und fanden, daß nur bei Bestrahlung der negativen Platte einzelne negative Aufladungen stattfanden. Diese kamen dadurch zustande, daß die negative Platte negative Ladungen abgab, die von den Teilchen eingefangen wurden.

---

* F. Ehrenhaft, Wien. Anz. 1909, Nr. 7, 4. März; Wien. Ber. **119** [2a], 815, 1910.

** A. Joffe, Ber. d. Bayr. Akad. d. Wiss. München 1913, S. 19.

*** E. Meyer und W. Gerlach, Ann. d. Phys. **45**, 177, 1914.

Meyer und Gerlach behaupten jedoch, daß diese negativen Aufladungen auf ihre Messungsergebnisse keinen störenden Einfluß ausübten, da die eben erwähnten Kontrollversuche mit einer viel stärkeren ultravioletten Lichtintensität ausgeführt wurden als die Messungen selbst. Außerdem führen sie noch zur Berechtigung ihrer Behauptung an, daß, wie auch andere Autoren behaupten,

1. auch bei durch Radiumstrahlen hervorgerufener Ionisierung des im Kondensator befindlichen Gases selten eine Anlagerung von Ionen an die Teilchen stattfindet, wenn das Kondensatorfeld eingeschaltet ist und

2. daß sie bei ihren etwa 1500 Messungen nie beobachtet hätten, „daß sich ein Teilchen bei der Bestrahlung negativ auflud, falls nicht sehr starke ultraviolette Bestrahlung der Kondensatorplatten sowie hohe Ladung des Teilchens vorlag".

Ebenso wie E. Meyer und W. Gerlach die Metalle untersuchten, prüfte M. I. Kelly* in einem Millikanschen Kondensator (Plattendistanz etwa 16 mm) die Dielektrika auf ihr lichtelektrisches Verhalten. Er fand nun an Schwefel- und Paraffinteilchen negative Aufladungen, die er dem Einfluß der Platten zuschrieb, da ja die Dielektra den metallischen Kondensatorplatten gegenüber sehr unempfindlich waren. Ein Bestreichen derselben mit Lampenruß oder Schellack blieb unwirksam. Erst ein Überziehen der Platten mit Paraffin brachte die negativen Aufladungen zum Verschwinden. Auch die untersuchten Paraffinteilchen verhielten sich dann im Licht einer Quecksilberlampe lichtelektrisch unempfindlich.

Kurze Zeit vor M. I. Kellys Versuchen hatte F. Luchsinger** bei einer Untersuchung über die elektrische Elementarladung Paraffinteilchen nach der Kondensatormethode untersucht, welche bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht negative Aufladungen zeigten. Dieser anomale oder inverse*** Photoeffekt konnte jedoch nicht auf die von den Platten emittierten Ladungen zurückgeführt werden, da ein Bestrahlen der Platten ohne Einfluß blieb. Die Kontrollversuche mit Metallteilchen ergaben nur selten negative Aufladungen.

---

* M. I. Kelly, Phys. Rev. (2) **16**, 260, 1920.

** F. Luchsinger, Arch. sc. phys. et nat. **1**, 544, 1919.

*** Die Bezeichnung invers wird beibehalten, da sie in der bisherigen Literatur verwendet wurde. In der richtigen Bedeutung des Wortes würde nämlich ein „inverser" Photoeffekt die Erzeugung von Wellenstrahlung durch Auftreffen von Elektronen bedeuten, wofür auch tatsächlich diese Bezeichnung ebenfalls verwendet wurde.

R. Bär und F. Luchsinger* fanden späterhin auch an Selenteilchen negative Aufladungen.

Alle früher erwähnten Autoren konnten noch nachweisen, daß die verwendeten Gase von dem zur Aufladung verwendeten ultravioletten Licht nicht ionisiert wurden. Da außerdem alle Autoren nur daran interessiert waren, die offenkundigen groben Fehlerquellen, wie die durch Photoemission der Platten bewirkte negative Aufladung der Teilchen, zu beseitigen, ohne nach der Möglichkeit eines inversen Effektes unter gewissen Bedingungen zu suchen, war es also notwendig, den inversen Effekt, wie ihn F. Luchsinger** gefunden hatte, einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen.

M. Hake*** untersuchte eine Anzahl verschiedener Metalle und Dielektrika in verschiedenen Gasen in einem Ehrenhaftschen Kondensator (Plattendistanz 2 mm) und fand hierbei die Metalle in verschiedenen Gasen verschieden empfindlich, sowohl normal wie invers, während Dielektrika in allen Gasen nur den inversen Photoeffekt zeigten. Er konnte sich ebenfalls davon überzeugen, daß die Gase durch das ultraviolette Licht der Quecksilberlampe nicht ionisiert wurden und daß ein Auseinanderziehen der Platten, also ein Vergrößern der Plattendistanz, wie auch ein Bestrahlen der Platten ohne Einfluß blieb, was im Einklang mit den Ergebnissen von F. Luchsinger stand. Quantitativ konnte er nur so weit Aussagen machen, daß die kleineren Teilchen sich invers verhielten, während die größeren normalen Photoeffekt zeigten. Kleine Teilchen ungefähr in der Größenordnung 10^{-6} cm waren unempfindlich. Diese Beobachtung scheint auch mit den früheren Ergebnissen verträglich zu sein, da alle oben erwähnten Autoren an größeren Teilchen (in der Größenordnung 10^{-4} bis 10^{-5} cm) arbeiteten.

E. Wasser**** untersuchte den Photoeffekt an submikroskopischen Quecksilberkugeln und konnte auch quantitativ eine Abhängigkeit des lichtelektrischen Effekts vom Radius finden. Die Hg-Teilchen, die er in zwei Gasen (N_2 und CO_2) untersuchte, zeigten sowohl in N_2 wie in CO_2 im Radienintervall 0,6 bis $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ cm nur inversen Effekt, zwischen $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ cm und $1{,}9 \cdot 10^{-5}$ cm sowohl normalen wie inversen Photoeffekt. Vom Radius $1{,}9 \cdot 10^{-5}$ cm aufwärts verhielten sich die Teilchen normal und gaben nur negative Elektrizität ab.

---

* R. Bär und F. Luchsinger, Phys. ZS. **22**, 227, 1921.
** F. Luchsinger, l. c.
*** M. Hake, ZS. f. Phys. **15**, 110, 1923.
**** E. Wasser, ebenda **27**, 203, 1924.

S. Taubes*, die ebenfalls an Quecksilberteilchen quantitative lichtelektrische Untersuchungen anstellte, wobei sie die Teilchen durch ultraviolettes Licht maximal aufladen mußte, fand, daß der Ladungswert in der Nähe der maximalen Aufladungen Schwankungen zeigte. Dies erklärte sie damit, daß die Teilchen, wenn sie maximal aufgeladen sind, von den Platten emittierte Ladungen aufnehmen, die die Ladung des Teilchens wieder vermindern, so daß es sich wieder weiter auflädt usf. Als sie bei gleichen Beobachtungsverhältnissen (Justierung des Strahles, gleiche auffallende Wellenlänge usw.) Selen bestrahlte, das eine wesentlich kleinere Empfindlichkeit hatte als die metallischen Kondensatorplatten, zeigten alle Selenteilchen dauernd anomales Verhalten. Es ist klar, daß S. Taubes, die ebenfalls in einem Millikanschen Kondensator arbeitete, es mit einem groben „Platteneffekt" zu tun hatte, den sie nun ebenso wie Kelly durch einen Paraffinüberzug der Platte beseitigen konnte. Außerdem verschwanden die negativen Aufladungen, wenn sie das nicht genau planparallele Quarzfenster durch ein streng planparalleles ersetzte. Die Versuche von S. Taubes wären aber auf keinen Fall ein Argument gegen die Resultate Wassers, da sie an Teilchen in der Größenordnung von 5 bis $15 \cdot 10^{-5}$ cm arbeitete**, die aber auch nach Wassers Versuchen sich alle normal verhielten.

Von ebenso geringer Beweiskraft gegen den inversen Photoeffekt scheinen die Untersuchungen von E. I. Lorenz***, der die Versuche Hakes und Wassers in der Weise wiederholte, daß er einmal das ultraviolette Licht von den Platten abschirmte, während das andere Mal die Abschirmung beseitigt wurde, so daß das Licht auch die Kondensatorplatten streifen konnte.

Er fand an Quecksilber, Paraffin und Öl bei Abschirmung entweder nur positive Aufladung der Teilchen (größere Hg-Teilchen) oder Unempfindlichkeit (kleinere Hg-Teilchen, Paraffin, Öl), während bei freiem Strahleneintritt nach kurzer Zeit an den früher unempfindlichen wie an den empfindlichen Teilchen negative Aufladungen bemerkbar wurden.

E. I. Lorenz***, der im Millikanschen Kondensator an Hg-Teilchen im Radienbereich von 1,4 bis $8{,}4 \cdot 10^{-5}$ cm arbeitete, bestätigte mit seinem Befund jedoch nur die Ergebnisse von M. I. Kelly und S. Taubes, die die negativen Aufladungen an größeren Teilchen auf die photoelektrische Emission der Platten zurückführen konnten. E. I. Lorenz hat

---

* S. Taubes, Ann. d. Phys. **76**, 629, 1925.

** Größenbestimmung fand nur an Hg statt.

*** E. I. Lorenz, Phil. Mag. (7) **1**, 499, 1926, Nr. 2.

aber in dem von E. Wasser gefundenen „kritischen" Radienbereich keine Teilchen untersucht, obwohl er behauptet, daß Wasser unter Annahme einer unrichtigen Korrekturkonstante A des Stokes-Cunninghamschen Gesetzes rechnerisch um 30 % zu kleine Radien erhält, so daß Lorenz, unter Berücksichtigung der richtigen Konstanten für die von Wasser gemessenen Teilchen, denselben Radienbereich untersucht hätte wie dieser. Dies ist aber deswegen unrichtig, weil, wenn auch der Wert von A für Hg in Abhängigkeit von R/a von 0,7 bis 0,98 schwankt, sich der Radius prozentual nicht um denselben Betrag wie A ändert. da sich der Radius ergibt aus

$$a = -\frac{Al}{2} + \sqrt{\frac{A^2 l^2}{4} + \frac{9}{2}\frac{\mu}{\sigma g} \cdot v_f}.$$

Nimmt man jedoch für die Dichte des Hg einen anderen Wert als 13,6 an, so entzieht man damit jede Basis eines Vergleiches der gemessenen Radien, da ja bei der Dichte gleich 1 oder 1,5, wie E. I. Lorenz es für die kleinen Teilchen als notwendig erachtet, die Größen der Radien bis zum Zehnfachen der bei normaler Dichte gerechneten Werte variieren. Die kleinsten von E. I. Lorenz gemessenen Radien also, von ihm zu $1{,}4 \cdot 10^{-5}$ cm berechnet, ergaben sich unter Berücksichtigung des von Wasser angenommenen Wertes für A zu etwa $1{,}30 \cdot 10^{-5}$ cm und nicht zu $0{,}95 \cdot 10^{-5}$ cm, wie Lorenz behauptet. Da dieser außerdem auch keine Angabe macht, wie viele Teilchen er in dieser Größenordnung gemessen hat, in welcher nach Wasser sowohl positive wie negative Aufladungen möglich sind, so lassen sich aus dem von ihm gebotenen Zahlenmaterial bezüglich des inversen Photoeffekts keine Schlüsse ziehen.

Faßt man die oben erwähnten Ergebnisse zusammen, so ergibt sich folgendes Bild:

Die Abgabe positiver Elektrizität durch ultraviolettes Licht konnte am makroskopischen Material auf Grund der vorliegenden Versuche meistens auf Fehlerquellen zurückgeführt werden.

An submikroskopischen Teilchen hingegen konnte man den inversen Photoeffekt nur an Teilchen von der Größenordnung von etwa $2 \cdot 10^{-5}$ bis 10^{-4} cm auf Fehlerquellen (Platteneffekt) zurückführen (Kelly, Taubes), während bei Teilchen unter dieser Größe die negativen Aufladungen nur durch Abgabe positiver Elektrizität erklärt werden konnten (Bär und Luchsinger, Hake, Wasser). Auch andere Autoren* berichten über vereinzelte negative Aufladungen, die sie aber

* P. Lukirsky, N. Gudris und L. Kulikowa, ZS. f. Phys. **37**, 308, 1926.

bei ihren Untersuchungen nicht weiter berücksichtigten, da sie jede inverse Aufladung von vornherein einer Fehlerquelle zuschrieben. E. I. Lorenz will auch den inversen Effekt an diesen kleinen Teilchen einem Störeffekt an den Kondensatorplatten zuschreiben, während andererseits E. Regener* den inversen Photoeffekt durch Annahme einer adsorbierten Gasschicht an der Oberfläche zu erklären sucht.

Zur Klärung dieser Fragen nach der Existenz des inversen Photoeffekts wurden in der vorliegenden Untersuchung die Versuche von Hake und Wasser im Ehrenhaftschen Kondensator unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen wieder aufgenommen und die von ihnen gewonnenen Resultate überprüft.

2. Versuchsanordnung.

Die Untersuchungen wurden in einem Ehrenhaftschen Kondensator einfachen Typs vorgenommen. Die beiden Kondensatorplatten wurden von den polierten Basisflächen zweier Eisenzylinder gebildet, deren Durchmesser 8 mm betrug. Die obere Platte besaß einen Fletcherschen** Ringschnitt. Die Distanz der Kondensatorplatten war jeweils verschieden, war jedoch während des Hauptteiles der Untersuchung 0,42 cm. Die Plattendistanz wurde deshalb verhältnismäßig so groß gewählt, um die durch Bestrahlung der Platten hervorgerufenen Störungen leichter vermeiden zu können.

Zum Eintritt des ultravioletten Lichtes wurde ein Quarzfenster aus geschmolzenem amorphen Quarz verwendet.

Zur Beleuchtung diente das Licht einer Kohlenbogenlampe, das durch eine Linse und ein Reichert-Objektiv Nr. 3 (Apertur 0,3, Brennweite 16 mm) in den Kondensator geführt wurde. In den Strahlengang wurde eine etwa 30 cm lange Säule einer Mohrschen Salzlösung mit einem Zusatz von einigen Tropfen H_2SO_4 eingeschaltet, welche die roten und ultraroten Strahlen absorbierte.

Als ultraviolette Lichtquelle wurde eine 110 Volt-Quarzquecksilberbogenlampe verwendet, deren Licht durch eine Blende einfiel. Durch ein Quarzmonochromatobjektiv (Apertur 0,2) wurde der Brennpunkt des ultravioletten Lichtes in der Mitte des Kondensators abgebildet. Der ganze ultraviolette Strahlengang war bis zum Objektiv lichtdicht abgedeckt, um zu verhüten, daß irgendwelches im Raume zerstreutes oder an Apparaturteilen reflektiertes ultraviolettes Licht in den Kondensator

* E. Regener, ZS. f. Phys. **39**, 247, 1926.
** H. Fletcher, Phys. Rev. (2) **4**, 440, 1914.

gelange. Auch die Quecksilberlampe selbst war mit einer Asbesthülle verdeckt und nur eine 2 cm große kreisrunde Öffnung gestattete den Austritt des ultravioletten Lichtes. Vor der Quecksilberlampe und vor der Bogenlampe standen große Eternitplatten, welche die Wärmestrahlung der Lampen gegen den Kondensator hin abschirmen sollten.

Die übrige Gesamtanordnung wie auch die Gasreinigung waren ebenso, wie sie von F. Ehrenhaft und seinen Schülern in den bisherigen Arbeiten angegeben worden waren*.

3. Vorgang der Versuche.

Die größte Sorgfalt wurde auf die Verhütung der durch das ultraviolette Licht hervorgerufenen Störungen aufgewendet. Es wurde daher eine genaue Einstellung des ultravioletten Lichtstrahles vorgenommen, was auf folgende Weise bewerkstelligt wurde:

Der Beleuchtungsstrahl wurde durch Rauchteilchen sichtbar gemacht und so eingestellt, daß der Brennpunkt desselben genau in der Mitte des makroskopischen Gesichtsfeldes abgebildet wurde.

Der ultraviolette Strahl hingegen konnte auf diese Weise nicht eingestellt werden, da dessen sichtbarer Bereich ziemlich lichtschwach und außerdem eine Auflösung der Rauchteilchen nicht möglich war. Man brachte daher den Brennpunkt des sichtbaren Lichtes mit dem des violetten Lichtes auf einem halbtransparenten Papierschirm zur Deckung, was durch Verstellung der entsprechenden Schrauben genau möglich war.

Das Quarzfenster am Kondensator, durch welches das ultraviolette Licht in den Kondensator eintrat, war, wie auch die beiden anderen Glasfenster, mit Picein an das Hartgummigehäuse geklebt, und zwar derart, daß nur eine kreisrunde Öffnung von 2 mm Durchmesser frei blieb, welche dem ultravioletten Licht gerade den Durchtritt gestattete, ohne daß es am Rande des Piceins eine Beugung erfahren konnte. Da das Picein auch teilweise an der Oberfläche spiegelte, wurde es rund um die Quarzfensteröffnung mit Graphitpulver bestrichen und so mattiert, damit nicht durch irgendwelche Reflexe unkontrolliertes ultraviolettes Licht in den Kondensator gelange.

Fig. 1 zeigt den Verlauf des ultravioletten Lichtstrahles innerhalb des Kondensators bei einer Plattendistanz von 0,42 cm, woraus zu ersehen ist, daß innerhalb des Gesichtsfeldes 0 des Mikroskops ein störender Einfluß

* F. Ehrenhaft, l. c.; Wien. Ber. **123** [2a], 53, 1914; Ann. d. Phys. **56**, 1—80, 1918; F. Ehrenhaft und D. Konstantinowsky, ebenda **63**, 773, 1920; E. Wasser, l. c.

durch Plattenbestrahlung nicht zu befürchten war. Die genaue Einstellung des ultravioletten Lichtstrahls wurde jedesmal, wenn der Kondensator abmontiert worden war, nachgeprüft und nachreguliert. Vor jeder Meßreihe strömte zur Verdrängung der Luft stundenlang Stickstoff durch die ganze Apparatur.

Durch Erhitzen der im Quarzkugelrohr befindlichen Substanz oder des an dem Quarzrohr sich bildenden Belages wurden die Teilchen erzeugt. Diese Teilchen waren ungeladen. Öffnete man einige Zeit, nachdem man erhitzt hatte, nochmals die Hähne, so kamen wieder Teilchen ins Gesichtsfeld, die aber jetzt zum großen Teil positiv und negativ geladen waren. Nach Einlassen der Teilchen wurde daher immer ein starkes Feld eingeschaltet, um alle geladenen Teilchen aus dem Gesichtsfeld zu treiben, wenn nicht direkt ein geladenes Teilchen untersucht werden sollte. War dies geschehen, so wurde die Blende des ultravioletten Lichtes geöffnet, wobei das elektrische Feld aber eingeschaltet blieb. Nach kürzerer oder längerer Zeit, je nach der untersuchten Substanz, zeigten ein oder mehrere Teilchen Aufladungen.

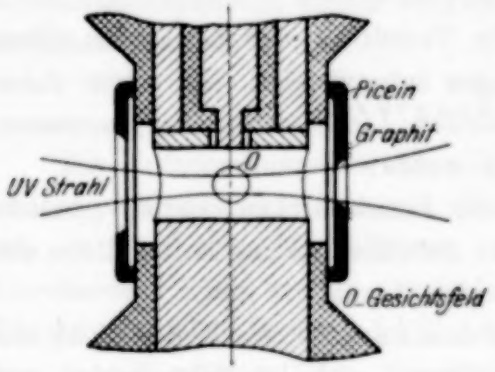


Fig. 1.

Die abgelesene Zeit wurde als „Verzögerungszeit" registriert. Diese wurde allerdings nur an kleineren Teilchen genau gemessen, die auch längere Zeit zum Durchfallen des Gesichtsfeldes benötigten, da die größeren, insbesondere metallischen Teilchen, die auch wegen ihrer großen Fallgeschwindigkeit oft nicht schnell genug ins Auge gefaßt werden konnten, beim Öffnen der Blende in Bruchteilen einer Sekunde Aufladungen zeigten. Andererseits wurde die Belichtungsdauer, falls die Aufladung zeitlich nicht genau fixiert werden konnte, als „Aufladezeit" bezeichnet.

Nach Schließen der Blende wurden an den isolierten Teilchen zwecks Größenbestimmung von Radius und Ladung mehrere Fall- und Steigzeiten gemessen. Nach der ersten Messung wurde der Pk neuerlich ultraviolett bestrahlt. Falls der Moment der Umladung nicht beobachtet wurde, oder auch überhaupt keine Umladung stattfand, wurde die Bestrahlung nach einer gewissen Zeit abgebrochen und die jetzt vorhandene Ladung durch neuerliche Messung mehrerer Fall- und Steigzeiten bestimmt. Die Dauer der Bestrahlung wurde jetzt als „Umladezeit" protokolliert.

Alle Messungen wurden bei Atmosphärendruck ausgeführt.

4. Quantitative Auswertung der Messungen.

Als Grundlage der Berechnung dienten die Gleichungen:

$$v_f = mg \,.\, B, \tag{1}$$

$$v_s = (Ee - mg) \,.\, B, \tag{2}$$

worin v_f und v_s die Fall- bzw. die Steiggeschwindigkeit unter dem Einfluß der Schwerkraft, bzw. des elektrischen Feldes, und B die Beweglichkeit der Teilchen bedeuten. e ist die Ladung des Teilchens, E die Kondensatorspannung.

Setzt man nun nach Stokes-Cunningham für B

$$B = \frac{1 + A\,\frac{l}{a}}{6\,\pi\,\mu\,a}, \tag{3}$$

so ergibt sich schließlich unter der Annahme der Kugelgestalt und Dichte des molaren Materials für die Berechnung des Radius a die Gleichung:

$$a = -\frac{Al}{2} + \sqrt{\frac{A^2 l^2}{4} + \frac{9}{2}\,\frac{\mu}{\sigma g}\cdot v_f}\,. \tag{4}$$

Darin ist μ der Koeffizient der inneren Reibung — in unserem Falle für $N_2 = 1{,}76 \,.\, 10^{-4}$ —, l die mittlere freie Weglänge, σ die Dichte des untersuchten Materials, g die Schwerebeschleunigung. A ist die Cunninghamsche Korrekturkonstante, die von den verwendeten Substanzen bis jetzt nur am Selen experimentell bestimmt worden ist. Von dem von H. Trebitsch* berechneten Widerstandsgesetz wurde nur die lineare Korrektur berücksichtigt, da diese für die Genauigkeit der vorliegenden Messungen ausreichend ist.

Für Selen wurde im Anschluß an H. Trebitsch gesetzt: $A = 1{,}03$. Für Quecksilber, für das noch kein einheitliches Widerstandsgesetz gefunden wurde, war $A = 0{,}8$ gesetzt, ähnlich einem auch von anderen Autoren verwendeten Wert, ebenso für Wismut und Schwefel.

Der Ladungswert e war durch die Beziehung

$$e = \frac{mg}{E_0} \tag{5}$$

gegeben, worin E_0 die Schwebespannung bedeutet, die aus den beobachteten Fall- und Steigzeiten berechnet werden kann:

$$E_0 = \frac{v_f + v_s}{E}. \tag{6}$$

---

* H. Trebitsch, ZS. f. Phys. **39**, 607, 1926.

Zur Beurteilung der Umladung eines Teilchens wurde aber meistens der Wert

$$u = e \,.\, B = \frac{v_f + v_s}{E} \tag{7}$$

herangezogen, in welchem ein Fehler durch eine eventuelle Strömung eliminiert ist.

Bei der vorliegenden Untersuchung richtete sich das Interesse, wie oben erwähnt wurde, hauptsächlich auf sehr kleine Teilchen, die aber bei der Beobachtung eine sehr kleine freie Fallgeschwindigkeit zeigten. Um die Messung solcher kleiner Teilchen zu ermöglichen, wurde auch die Abwärtsbewegung mittels elektrischen Feldes bewirkt.

Die Berechnungweise dieser Teilchen, bei welchen „Fall unter Spannung" gemessen wurde, war nun eine etwas andere. Denn Gleichung (1) wurde modifiziert zu

$$v_f = (E_0 + mg) \,.\, B. \tag{1a}$$

Unter Berücksichtigung dieser Beziehung ergeben sich dann folgende den obigen äquivalente Gleichungen:

$$a = -\frac{Al}{2} + \sqrt{\frac{A^2 l^2}{4} + \frac{9}{2} \cdot \frac{\mu}{\sigma g} \cdot \frac{v_f - v_s}{2}}, \tag{4a}$$

$$E_0 = \frac{v_f + v_s}{v_f - v_s} \cdot E, \tag{6a}$$

$$u = \frac{v_f + v_s}{2E}. \tag{7a}$$

Die vorliegenden Untersuchungen erheben natürlich nicht den Anspruch darauf, quantitativ als exakte Präzisionsmessungen zu gelten, da ja das Hauptaugenmerk auf die qualitativen Ergebnisse gerichtet war.

5. Messungsergebnisse.

Vier Substanzen, und zwar zwei Metalle (Hg und Bi), ein Halbleiter (Se) und ein Dielektrikum (S) wurden in reinem Stickstoff qualitativ und quantitativ sowohl bei blanken metallischen als auch paraffinierten Kondensatorplatten auf ihr lichtelektrisches Verhalten geprüft.

a) Messungen an Quecksilber. Für die Versuche wurde Hg verwendet, welches nach der Ramsayschen Methode und nach dem Reinigungsverfahren von Hg für Normalelektroden gereinigt worden war. Die Teilchen wurden durch Erhitzen des Hg im Quarzkugelrohr erzeugt. Man erhielt auf diese Weise zweierlei Arten von Pk, und zwar große

Teilchen, die rasch und merklich fielen, während der Rest der Teilchen sehr langsam fiel oder scheinbar im Gesichtsfeld schwebend blieb.

Wurden nun die Teilchen mit ultraviolettem Licht bestrahlt, so zeigten die großen Pk oft in Bruchteilen einer Sekunde positive Aufladung, während bei den kleinen Teilchen nach Verzögerungszeiten bis zu 30 bis 40 sec vereinzelte positive Aufladungen auftraten und der Rest bei weiterer Bestrahlung unempfindlich blieb. Nach einer Belichtungsdauer von ungefähr 3 bis 5 Minuten jedoch zeigten sich auch vereinzelte negativ geladene Teilchen, deren Aufladung aber nicht direkt beobachtet wurde. Diese bei ständig eingeschaltetem Feld plötzlich ins Gesichtsfeld eintretenden Pk waren aber sicher keine irgendwie schon vor dem Eintritt in das elektrische Feld des Kondensators auf andere Weise aufgeladene Teilchen, da solche schon längst während der langen Belichtungsdauer an die Platten gezogen sein mußten.

Diese negativen Teilchen, welche oft eine große Ladung trugen, kamen von der Nähe der negativen Platte her, da die in dem an die positive Platte grenzenden Kondensatorraum eventuell auftretenden negativen Aufladungen sofort an die positive Platte gezogen worden sein müßten, ohne daß sie das Gesichtsfeld durchlaufen und dadurch registriert werden könnten. Es bot dieser Befund daher keine Stütze für die Annahme, daß die negativen Aufladungen durch einen an der negativen Kondensatorplatte auftretenden Photoeffekt verursacht worden seien.

Vielmehr spricht folgender Umstand gegen die Annahme eines Plattenеffekts: Tritt Bestrahlung der Platten ein, so verbreitet sich das ultraviolette Licht über die ganzen Platten, wobei es auf der negativ geladenen metallischen Kondensatorplatte negative Ladungen auslösen müßte. Es müßten also durch den Kondensatorraum, sobald Spannung angelegt wird, negative Ladungen zur positiven Platte wandern.

In dem Kondensatorraum aber waren während der Belichtung viele kleine Teilchen, welche sich lichtelektrisch unempfindlich verhielten, gleichmäßig verteilt, die aber einen von der Platte ausgehenden Photostrom, wenn er auch von sehr kleiner Intensität gewesen wäre, durch gleichmäßig auftretende negative Aufladungen hätten anzeigen müssen, was aber nicht der Fall war. Dieser Befund konnte mehrere Male wiederholt werden. Manchmal zeigten sich auch während längerer Belichtungsdauer überhaupt keine negativen Aufladungen. Tabelle 1 soll diesen Befund an weniger dichten Teilchenschwärmen ungefähr veranschaulichen.

Man ersieht aus den unregelmäßigen Belichtungszeiten, daß die negativen Aufladungen nicht gut auf einen Plattenеffekt zurückzuführen sind,

Tabelle 1.

Teilchenschwarm	I				II			III				
Belichtungszeit in Sekunden .	< 1	24,8	133,4	274,4	36,7	57,4	129,9	224,4	228,0	240,0	347,0	600,0
Vorzeichen der Aufladung . .	+	+	−	−	−	−	−	−	−	−	−	0
Anzahl der aufgeladenen Teilchen	viele	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1	0

da ja alle Versuchsumstände, wie insbesondere die Justierung des ultravioletten Strahles und Stellung des Kondensators bei diesen Beobachtungen, immer dieselben waren.

Die kleinen unempfindlichen Teilchen erhielt man bei mäßig starkem Erhitzen, bevor die größeren empfindlicheren in den Kondensator kamen. Bei den quantitativen Messungen handelte es sich jedoch darum, möglichst kleine Pk zu erzeugen, die noch lichtelektrisch empfindlich sind. Dies wurde auf folgende Weise erreicht: Bevor man Teilchen in den Kondensator ließ, wurde der Hg-Vorrat im Kugelrohr sehr stark erhitzt und durch ein die Zuführungen zum Kondensator kurzschließendes Glasrohr mehrere Minuten lang abgedampft. Es sollte eine sich eventuell an der Oberfläche bildende Schicht zerstört und gleichzeitig Oberflächenverunreinigungen entfernt werden, um so den Austritt auch von kleineren Teilchen zu erleichtern. Der Stickstoff wurde nun nach dem Abdampfen wieder durch den Kondensator geleitet und das Hg mit der heißen Flamme des Bunsenbrenners stark erwärmt. Nach dem Erwärmen wartete man noch einige Sekunden, damit Kondensation des Hg-Dampfes erfolgen konnte und die größeren Teilchen bereits in der Gasleitung zu Boden fallen konnten, und öffnete dann erst die Zuführungshähne. Man erhielt so je nach der Zeit, die man zwischen Erhitzen des Hg und Öffnen der Hähne verstreichen ließ, verschieden große Pk, die gewöhnlich in dichteren Schwärmen in den Kondensator kamen.

Es zeigte sich der frühere Befund an größeren Teilchen. Aber auch an sehr kleinen Teilchen, deren abgebeugtes Licht blaue Farbe hatte und welche große Brownsche Bewegung zeigten, konnte große positive Empfindlichkeit beobachtet werden. An solchen blauen kleinen Hg-Pk wurden Verzögerungszeiten von 4 bis etwa 160 sec gemessen. Pk, die größere Verzögerungszeiten ergaben, waren von solcher Größenordnung, daß sie während dieser langen Belichtungszeit im Gesichtsfeld schwebten und oft nur im konzentrierten Licht gesehen werden konnten. Zur quantitativen Messung waren diese Teilchen schon zu klein.

Negative Aufladungen traten ebenso wie früher nur vereinzelt auf, und zwar nach ganz regellosen Belichtungszeiten. Andererseits zeigten bei gleichen Versuchsumständen (Justierung des Strahles usw.) Teilchenschwärme manchmal bei einer Belichtungsdauer von 5 bis 10 Minuten keinerlei Aufladungen.

Obwohl die Versuche bei verschiedenen Plattendistanzen (von 2,2 bis 4,2 mm) ausgeführt wurden, konnte keine Abhängigkeit der Verzögerungszeiten der negativ aufgeladenen Pk von der Plattendistanz gefunden werden, was aber, falls ein Platteneffekt vorhanden wäre, der Fall sein müßte. Denn je näher die Platten sind, desto größer müßte die Intensität des an die Platten gestreuten ultravioletten Lichtes sein, was aber wieder eine stärkere Ladungsabgabe der Platten zur Folge haben müßte. Die Verzögerungszeiten der negativen Aufladungen waren gewöhnlich groß (bis zu 3 bis 4 Minuten). Die negativ aufgeladenen Pk zeigten auch bei einer bis zu 10 Minuten dauernden Belichtungszeit keine Abladung.

Besondere Sorgfalt mußte auf die Reinheit der Kondensatorfenster gelegt werden. Nach sehr starkem Erhitzen kamen nämlich sehr viele Teilchen in den Kondensator, und wahrscheinlich auch nicht kondensierter Hg-Dampf, was ein Beschlagen der Fenster zur Folge hatte.

Es zeigte sich nun, daß ein Beschlagen des Beleuchtungsfensters ein Aufhellen des Dunkelfeldes zur Folge hatte, was schließlich eine Beobachtung unmöglich machte. Nur bei sehr starker Trübung des Beleuchtungsfensters zeigten sich mehr negative Aufladungen als sonst, was wahrscheinlich auf einen Platteneffekt zurückzuführen war, der von dem an dem Beleuchtungsfenster reflektierten ultravioletten Licht hervorgerufen wurde. Wurde aber das Quarzfenster, wenn auch nur wenig, beschlagen, so wurde das ultraviolette Licht diffus zerstreut, ohne daß die Dunkelfeldbeobachtung wesentlich beeinträchtigt wurde. Es war jetzt nicht nur die Intensität des ultravioletten Lichtes an den Platten größer, sondern außerdem im Gesichtsfeld kleiner geworden, so daß der Einfluß der Platten voll zur Geltung kommen konnte. Die sehr empfindlichen Teilchen, vor allem die größeren Pk, für die schon eine geringere Lichtintensität genügte und die nur kleine Verzögerungszeiten aufwiesen, zeigten positive Aufladung, während die langsam fallenden und schwebenden Pk sich in der Mehrzahl negativ aufluden. Bei längerer Belichtungszeit verloren positive Teilchen ihre Ladung, andererseits konnten die sich negativ aufladenden Teilchen, wenn überhaupt, dann erst nach minutenlangem Bestrahlen abgeladen werden. Dies war aber ein Befund, der bei einer

Plattenbestrahlung zu erwarten war. Die Zuführung der Teilchen erfolgte daher immer derart, daß der Stickstoff innerhalb des Kondensators gegen das Beleuchtungsfenster hin gerichtet war, so daß eine Verunreinigung des Quarzfensters vermieden wurde. Ein Belag am Beleuchtungsfenster konnte aber am Aufhellen des Dunkelfeldes bemerkt werden. In einem solchen Falle wurde der Kondensator immer abmontiert und dessen Platten und Fenster gereinigt.

Die unter den eben erwähnten Vorsichtsmaßnahmen durchgeführten Messungen ergaben folgende quantitative Ergebnisse, die in Tabelle 2 zusammengestellt sind. Darin bedeuten T_v und T_u die Verzögerungszeit bzw. die Umladezeit, d ist die jeweils vorhandene Plattendistanz.

Tabelle 2. Hg in N_2.

Probekörper Nr.	Vorzeichen	$a.10^5$	$u.10^3$	T_v	T_u	d	Anmerkungen
14	—	0,2	—	—	—	2,44	Beobachtet im paraff.
14	—	0,2	keine Umladung	—	240,0	—	Kondensator
9	—	0,23	9,4	46,0	—	3,54	—
4	+	0,27	16,5	8,8	—	2,58	Große Brownsche
4	0	0,27	Abladung	—	50,0	—	Bewegung, Beobachtung im konzentrierten Strahl
1	—	0,33	15,8	18,0	—	2,26	Farbe blau, große
1	—	0,38	9,9	—	90,0	—	Brownsche Bewegung
10	—	0,34	—	—	—	—	Kommt nach langer Be-
10	—	—	keine Umladung	—	720,0	—	lichtungszeit negativ geladen ins Gesichtsfeld
12	+	0,42	14,9	1,04	—	—	—
7	+	0,48	4,8	4,5	—	3,07	—
3	+	0,53	7,7	1,0	—	2,58	Große Brownsche Be-
3	0	0,53	Abladung	—	214,6	—	wegung
15	—	0,56	—	—	—	2,44	Paraff. Kondensator, Auf-
15	—	0,56	keine Umladung	—	—	—	ladung im Gesichtsfeld
8	+	0,64	11,7	—	—	3,54	Brownsche Bewegung
5	+	0,80	18,8	1,88	—	2,58	Brownsche Bewegung
6	+	0,86	26,9	1,5	—	3,07	Probekörper zeigt Ver-
6	+	0,56	102,0	—	322,0	—	dampfung
11	+	1,48	31,5	1,0	—	2,58	Verdampfung!
2	+	1,51	26,9	0,8	—	2,58	—

Bei Pk Nr. 1, 4, 7, 8, 10, 12, 14 und 15 wurde Fall mit Spannung gemessen, bei den anderen wurde freier Fall beobachtet.

Das lichtelektrische Ergebnis ist ähnlich den von E. Wasser*) gefundenen Resultaten, daß nämlich negative Aufladungen nur an kleineren Pk auftreten, in unserem Falle bei Radien bis etwa $6 \cdot 10^{-6}$ cm, während die größeren Teilchen vorwiegend positive Aufladungen zeigen. Im Gegensatz zu E. I. Lorenz** aber, der die kleineren Teilchen überhaupt unempfindlich fand, konnte gezeigt werden, daß bis zu Größen, die schon an der Grenze der Sichtbarkeit liegen, positive Aufladungen möglich sind.

Von den hier untersuchten Hg-Teilchen zeigten gewöhnlich nur die größeren Pk Verdampfung. Dies läßt sich vielleicht damit erklären, daß die kleineren Pk, da die Verdampfung der Teilchen gegen Ende hin asymptotisch mit der Zeit verläuft, sich eben schon in diesem asymptotischen Teile des Verdampfungsverlaufes befanden und daher während der nicht allzu langen Beobachtungszeit nur mehr wenig oder praktisch gar keine Massenabnahme zeigten.

b) Messungen an Wismut. Die Teilchen wurden durch Erhitzen von festem Wismut erzeugt. Hierbei mußte man gewöhnlich bis zu heller Rotglut erhitzen, um viele Teilchen zu erhalten. Die so erzeugten Pk waren aber im Gegensatz zu den sonst durch Verdampfen erzeugten Teilchen immer in großer Anzahl positiv oder negativ geladen. Wurde jedoch der am Quarzrohr sich bildende Niederschlag erwärmt, so erhielt man nach kurzem starken Erhitzen viele ungeladene Teilchen. Ebenso erhielt man ungeladene Pk durch Erwärmen von pulverisiertem Wismut, das aber nach mehrmaligem Erhitzen wieder zu festem Wismut zusammengeschmolzen war.

Wismut zeigte bei dieser Anordnung vorherrschend normalen Photoeffekt, war jedoch schwächer empfindlich als Quecksilber. Insbesondere zeigten die durch Glühen des Bi erzeugten geladenen Pk geringere Empfindlichkeit als die durch Erwärmen des Belages oder Bi-Pulvers erhaltenen. Die vereinzelten, durch Glühen erzeugten ungeladenen Teilchen zeigten oft erst nach 1 bis 2 Minuten langer Bestrahlung positive Aufladung. Teilchen, die durch leichtes Erwärmen des Belages erzeugt wurden, zeigten hingegen nach sehr kurzen Belichtungszeiten positive Aufladungen in großer Zahl.

Negative Aufladungen traten in geringer Anzahl in Teilchenschwärmen und manchmal an Einzelteilchen nach längerer Belichtungsdauer auf.

---

* E. Wasser, l. c.

** E. I. Lorenz, l. c.

Ebenso wie beim Hg waren unempfindliche Teilchen vorhanden, welche auch nach langer Bestrahlung keine Aufladung zeigten.

Tabelle 3 gibt die quantitativen Resultate: Der untersuchte Radienbereich erstreckte sich von $5 \cdot 10^{-6}$ bis $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ cm. Alle Pk zeigen normalen Photoeffekt, mit Ausnahme von Pk Nr. 8, 10 und 11.

Tabelle 3. Bi in N_2. Plattendistanz: 4,23 mm.

Probekörper Nr.	Vorzeichen	$a \cdot 10^5$	$u \cdot 10^3$	T_v	T_u	Anmerkungen
7	+	0,52	23,3	—	—	—
8	—	0,61	12,5	50,0	—	Farbe bläulich,
8	—	0,61	keine Umladung	—	600,0	große Brownsche Bewegung
6	+	0,83	53,8	2,82	—	Aufladezeit 5 Minuten, Farbe bläulich
10	—	0,87	8,0	40,0	—	Aufladung durch ultrav. Licht!
14	+	0,93	10,5	15,72	—	Farbe gelblich, Brownsche Bewegung
9	—	0,96	16,8	—	—	Durch Erwärmen negativ geladen, Farbe weißlich
9	—	1,05	8,2	—	154,4	
9	0	—	Abladung	—	42,0	
3	—	0,96	15,9	—	—	Durch Erwärmen negativ geladen, Aufladez. 5 Min., Farbe blau, Brownsche Bewegung
3	—	0,77	15,3	—	70,78	
3	0	—	Abladung	—	126,0	
15	+	1,16	6,6	6,0	—	Farbe bläulich
11	—	1,20	42,7	—	—	Durch Erwärmen negativ geladen, Farbe weißlich
11	—	1,37	52,6	—	385,6	
5	+	1,27	—	—	—	Durch Erwärmen positiv geladen, Farbe gelblich
5	+	—	keine Umladung	—	220,0	
16	+	1,35	4,28	—	—	—
12	+	1,41	8,4	12,1	—	—
13	+	1,45	15,1	2,16	—	—
4	—	1,62	3,4	—	—	Durch Erwärmen negativ geladen
4	0	—	Abladung	—	126,0	
17	+	1,66	5,7	1,5	—	Farbe weiß
2	+	1,89	16,0	—	—	Durch Erwärmen positiv gegeladen
2	+	1,84	16,1	—	120,1	

Die durch starkes Glühen erzeugten positiv geladenen Teilchen konnten während längerer Belichtungsdauer nicht umgeladen werden (Pk Nr. 2 und 3). Eine negative Ladung bewirkte nicht, wie zu erwarten war, eine leichtere Abgabe von negativen Ladungen, vielmehr waren auch ziemlich lange Umladezeiten notwendig, um solche Pk abzuladen

Dies ist wahrscheinlich in diesem Falle darauf zurückzuführen, daß die negativen Teilchen ebenfalls durch starkes Erhitzen erzeugt worden waren, was aber im allgemeinen eine geringere Empfindlichkeit bewirkte.

Eine Abhängigkeit der inversen Aufladungen vom Radius der Teilchen ergibt sich aus diesen Messungen nicht, da die hier vorhandene Statistik zu klein ist. So viel kann jedoch ausgesagt werden, daß in demselben Bereich positive wie negative Aufladungen auftraten und die größeren Pk sich vorwiegend normal verhielten. Der inverse Photoeffekt am Bi ist ebenfalls nur vereinzelt vorhanden.

Die Pk zeigten keine wesentlichen Massenschwankungen, weder Verdampfung noch Massenzunahme.

c) Messungen an Selen. Die Se-Pk wurden durch Erhitzen von amorphem roten Selen erzeugt. Die Versuchsbedingungen waren beim Selen insofern günstiger, daß man schon bei leichtem Erwärmen sehr viele Teilchen erhielt. Es zeigte sich aber auch bei starkem Erhitzen kein Beschlagen der Fenster, so daß auch längere Meßperioden möglich waren, ohne daß man den Kondensator abmontieren und reinigen mußte.

Selen wurde makroskopisch * als lichtelektrisch normal befunden. Hingegen wurde an diesem mikroskopisch von Bär und Luchsinger ** wie auch von Hake ** ein inverser Photoeffekt beobachtet.

Die hier untersuchten Se-Pk zeigten vorwiegend normalen Photoeffekt. Mehrere negative Aufladungen konnten wieder nur in Teilchenschwärmen konstatiert werden, während an Einzelteilchen nur selten negative Aufladungen auftraten. Die positiven Aufladungen zeigten Verzögerungszeiten, deren Werte von kleiner als 1 Sek. bis zu $1^1/_2$ Min. schwankten, während die negativen Aufladungen gewöhnlich größere Aufladezeiten benötigten (3 bis 5 Min.).

Die negativen Aufladungen in Teilchenschwärmen, welche schon nach kurzen Belichtungszeiten beobachtet wurden, waren jedoch zahlreicher als beim Hg und Bi. Manchmal gelang es, derartig negativ aufgeladene Pk zu untersuchen. Meistens konnten solche Pk durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht abgeladen, öfters auch auf positive Ladung umgeladen werden.

Während rote Teilchenschwärme oft restlos positiv aufgeladen werden konnten, blieb insbesondere von kleinen blauen Teilchen, nachdem mehrere Aufladungen stattgefunden hatten, ein unempfindlicher Rest zurück, der

---

* G. C. Schmidt, Wied. Ann. **62**, 407—414, 1897.

** l. c.

sich auch während minutenlanger Bestrahlung unempfindlich verhielt. Diese unempfindlichen Teilchen wurden durch mit Radium bewirkte Ionisierung des Gases aufgeladen, um sie längere Zeit im Gesichtsfeld zu halten und somit zu exponieren. Doch zeigten die derart positiv und negativ aufgeladenen unempfindlichen Teilchen auch bei längerer Bestrahlung (10 Min.) keine Umladung.

Die Identifizierung dieser mit den von anderen Autoren vorgenommenen Untersuchungen bietet jedoch eine Schwierigkeit darin, daß Selen in verschiedenen Modifikationen vorkommen kann, somit nicht genau feststellbar ist, an welcher Substanz tatsächlich die Untersuchungen vorgenommen wurden.

In der vorliegenden Arbeit kamen aber mutmaßlich mehrere Modifikationen zur Untersuchung, was aus folgendem ersichtlich ist:

1. Bei schwachem Erhitzen von rotem amorphen Selen erhielt man Teilchen, welche rote Eigenfarbe hatten und lichtelektrisch stark normal empfindlich waren. Beim Öffnen der Blende wurde ein ganzer Schwarm sofort positiv geladen, wobei manche Teilchen auf dem Wege zur negativen Platte noch ihre Geschwindigkeit sprunghaft vergrößerten, was einer weiteren positiven Aufladung gleichkam. Diese stark empfindlichen Pk, die wahrscheinlich Teilchen roten amorphen Selens waren, zeigten auch starke Photophorese.

2. Bei stärkerem Erhitzen kamen kleine Teilchen in den Kondensator, die tiefblaue Farbe hatten und photophoretisch nicht empfindlich waren. Diese Pk zeigten ebenfalls normale lichtelektrische Empfindlichkeit, aber in geringerem Maße als die roten Pk. Die Anzahl der Aufladungen war verhältnismäßig kleiner als bei den roten Teilchen. Möglicherweise hatte man es hier mit dem kristallinischen roten Selen zu tun. Auffällig war jedoch die intensive tiefe Blaufärbung dieser Pk gegenüber den anderen Teilchenarten (Hg, Bi), deren blaue Farbe durch die Größenordnung gegeben war.

3. Wurde aber sehr stark erhitzt, so erhielt man gelblichgraue Teilchen, die in dichten Schwärmen in den Kondensator kamen. Die Farbe läßt auf das kristallinisch graue Selen schließen, das beim molaren Material durch Erhitzen von rotem amorphen oder kristallinischen Selen erzeugt wird. Diese Modifikation aber, die wegen ihrer elektrischen Leitfähigkeit auch als „metallisches Selen“ bezeichnet wird, zeigte mikroskopisch geringere lichtelektrische Empfindlichkeit als die beiden anderen Teilchenarten.

Tabelle 4. Se in N_2

Probekörper Nr.	Vorzeichen	$a.10^5$	$e.10^{10}$	$\Delta e.10^{10}$	$u.10^3$	T_v	T_u	Anmerkungen
7	+	0,38	0,97	—	27,2	—	—	Brown-Bewegung
25	—	0,74	—	—	—	—	—	Paraff. Platten, Farbe rötl.,
25	—	0,74	keine Umladung			—	300,0	Aufladung im Schwarm
11	+	1,02	2,91	—	—	$T_a = 704$		Farbe blau, Brown-Beweg.
24	—	1,04	—	—	—	24,0	—	Paraff. Platt., Pk kommt neg.
24	—	1,04	keine Umladung			—	264,0	geladen in das Gesichtsfeld, Farbe rot
8	+	1,08	—	—	15,7	12,4	—	
8	+	1,03	—	—	22,5	—	19,8	
8	+	1,19	—	—	73,1	—	300,0	
20	+	1,11	4,99	—	25,3	63,7	—	Farbe blau, Brown-Beweg.
2	+	1,11	3,01	—	15,2	15,2	—	
1	+	1,12	7,42	—	37,1	3,24	—	Farbe rot, Brown-Beweg.
10	+	1,18	5,20	—	24,1	6,02	—	Farbe blau, Brown-Beweg.
14	—	1,29	1,33	—	3,6	—	—	Aufladung nicht beobachtet
18	—	1,30	7,58	—	30,9	—	—	Neg. Auflad. im Schwarm,
18	+	1,44	4,17	11,7	14,6	—	10,5	nach Ende d. Messung wäh-
18	+	1,21	16,36	11,2	100,3	—	—	rend $2^1/_2$ Min. keine Umlad.
9	+	1,38	—	—	—	15,1	—	
9	+	1,32	—	—	—	—	240,0	
15	+	1,39	4,65	—	17,0	19,7	—	Farbe bläulich
16	—	1,54	3,10	—	9,9	11,5	—	Aufladung nicht beobachtet
19	+	1,53	2,93	—	9,4	7,3	—	Farbe rötlich
19	+	1,69	13,66	10,7	39,5	—	10,4	
19	+	1,67	31,93	18,3	90,5	—	84,2	
19	+	1,81	104,2	72,3	266,3	—	—	
5	+	1,74	—	—	—	2,0	—	
5	+	1,1	—	—	—	—	22,0	
5	+	—	—	keine Umlad.		—	360,0	
3	+	1,78	3,53	—	9,2	9,68	—	
22	—	1,79	—	—	—	—	—	Paraffinierte Platten
22	0	—	—	Abladung		—	58,6	
17	—	1,88	3,18	—	7,1	—	—	Farbe rötlich, Aufladung
17	—	1,75	5,34	2,16	14,2	—	53,4	im Schwarm
17	0	—	—	Abladung		—	13,7	
21	—	1,85	—	—	—	—	—	Paraffinierte Platten
21	—	—	keine Umladung			—	300,0	
13	+	2,09	6,24	—	13,1	$T_a = 11,2$		
12	+	2,30	4,61	—	8,6	7,7	—	Farbe weißlich
4	+	2,61	7,71	—	12,2	—	—	

Pk Nr. 1 bis inkl. 16: Plattendistanz $d_1 = 0.423$ cm, Pk Nr. 17 bis inkl. 20: Plattendistanz $d_2 = 0{,}181$ cm, Pk Nr. 21 bis inkl. 25: paraffinierte Platten; Pk Nr. 21 und 22: $d_3 = 0{,}167$ cm, Paraffindistanz $= 0{,}11$ cm, Pk Nr. 23 bis 25: $d_4 = 0{,}244$ cm, Paraffindistanz $= 0{,}19$ cm.

Auch am makroskopischen Material wurde beobachtet*, daß die Anfangsempfindlichkeit von amorphem roten Selen größer ist als von frisch erzeugtem grauen Selen. Während dessen Empfindlichkeit mit der Belichtung zunahm, wurde hierbei die Empfindlichkeit des roten Selens vermindert. In der vorliegenden Untersuchung wurden aber lediglich Anfangsempfindlichkeiten beobachtet, da die Teilchen immer frisch erzeugt wurden.

Auch diese dritte Teilchenart zeigte positive Empfindlichkeit, doch war die Anzahl der negativen Aufladungen im Schwarm im Verhältnis zu den positiven größer als bei den anderen Modifikationen.

Tabelle 4 zeigt die quantitativen Resultate am Selen. Bei der Berechnung der Radien wurde für die Dichte durchwegs der Wert für rotes amorphes Selen gesetzt $\sigma = 4{,}26$. Bei Pk Nr. 1, 2, 3, 4, 12, 17, 18, 19 und 20 wurde freier Fall, bei den anderen Teilchen Fall unter Spannung gemessen.

Der untersuchte Radienbereich erstreckt sich von $4 \cdot 10^{-6}$ bis $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm. Bis in die kleinsten untersuchten Größenordnungen kommen positive Aufladungen vor. Negative Aufladungen an Einzelteilchen kommen selten vor (Pk Nr. 14, 16), zeigen auch keinen Zusammenhang mit der Größenordnung der Pk. Die Versuche im paraffinierten Kondensator, die noch gesondert besprochen werden sollen, gaben einige inverse Aufladungen (Pk Nr. 21, 24, 25), die auch während längerer Belichtungszeiten nicht geändert werden konnten. Manchmal wurden jedoch insbesondere die im Schwarm negativ aufgeladenen Teilchen abgeladen (Pk Nr. 17, 18, 22).

Auch die Versuche bei einer kleineren Plattendistanz (0,18 cm), wie sie M. Hake und E. Wasser** verwendeten, gaben bei genau eingestelltem ultravioletten Strahl an Einzelteilchen vorwiegend positive Empfindlichkeit (Pk Nr. 17, 18, 19, 20), während negative Aufladungen nur vereinzelt auftraten. Die kleine Plattendistanz bildet daher bei geeigneten Vorsichtsmaßnahmen und genauer Einstellung des ultravioletten Strahles keine wesentliche Fehlerquelle. Es konnten unter diesen Versuchsumständen auch an einzelnen Pk mehrere normale Umladungen vorgenommen werden, wozu oft längere Belichtungszeiten notwendig waren (Pk Nr. 17, 18. 19).

Die Werte der Radien schwankten bis $\pm 10\,\%$, was bei der hier erreichten Meßgenauigkeit Massenkonstanz bedeutet.

---

* G. Zoltan, Phys. ZS. **13**, 454, 1912.

** M. Hake und E. Wasser, l. c.

d) Versuche an Schwefel. Die hier untersuchten Teilchen wurden durch Erhitzen von pulverisiertem Stangenschwefel erzeugt. Auch beim Schwefel sind ähnlich wie beim Selen verschiedene Modifikationen möglich, die bezüglich der Struktur und des Verhaltens verschieden sind. Erwähnt sei nur, daß der gewöhnliche oktaedrische Schwefel bei einer Temperatur von ungefähr 100° C in prismatischen Schwefel verwandelt wird und andererseits rasch kondensierter Schwefeldampf amorphen Schwefel gibt. Da bei dieser Untersuchung sowohl verschieden stark erhitzt wurde als auch Kondensation von Schwefeldampf auftrat, waren wahrscheinlich auch alle Arten des Schwefels vorhanden.

Wurde mäßig stark erhitzt, so erhielt man große Teilchen, welche ungeladen waren und rasch zn Boden fielen. Diese Teilchen konnten trotz ihrer Größe durch ultraviolettes Licht nicht aufgeladen werden. Wahrscheinlich waren sie infolge ihrer großen Fallgeschwindigkeit zu kurze Zeit exponiert, so daß man kleinere Teilchen untersuchen mußte. Sehr kleine Teilchen mit Brownscher Bewegung und sehr kleiner Fallgeschwindigkeit, die beim mäßigen Erhitzen vor den größeren in den Kondensator kamen, zeigten während 5 Minuten langer Bestrahlung keine Aufladungen. Für diese Pk war wahrscheinlich die Belichtungszeit wieder zu kurz. Ungeladene Teilchen wurden nämlich nicht länger als 5 bis 10 Min. belichtet, da nach dieser Zeit gewöhnlich schon fast alle Teilchen durch die, wenn auch langsame, aber immerhin vorhandene Fallbewegung aus dem Gesichtsfeld verschwunden waren, um so mehr, als diese Teilchen nur in konzentriertem Licht beobachtet wurden und das Beobachtungsfeld daher ein kleines war.

Um nun mittelgroße empfindlichere Teilchen zu erhalten, wurde der Schwefel im Kugelrohr so stark erhitzt, daß er geschmolzen wurde. Die auf diese Weise erhaltenen dichten Schwärme fielen langsam und zeigten zum Teil auch große Brownsche Bewegung. Wurde ein solcher Schwarm bestrahlt, so konnte man nach kurzer Zeit, oft auch nach einigen Sekunden positive Aufladungen beobachten, ebenso aber auch nach verhältnismäßig kurzen Belichtungszeiten mehrere negative Aufladungen, die mit den positiven abwechselten. War der Schwarm gelichtet, so hörten gewöhnlich auch die Aufladungen auf. Die folgenden Tabellen geben einige Belichtungszeiten, die an verschiedenen Teilchenschwärmen gemessen wurden.

Man ersieht aus diesen Tabellen, daß sowohl die normale wie auch die inverse Empfindlichkeit der kleineren Schwefelteilchen in dichten Schwärmen, die durch starkes Erhitzen des Präparats erzeugt wurden, eine größere ist als die der großen Einzelteilchen. Während früher Teilchen, die

Schwarm Nr. I.

Belichtungszeit in Sek. .	6 bis 12″	24 bis 30″	nach 60″
Vorzeichen	positiv	negativ	positiv

Schwarm Nr. II.

Belichtungszeit in Sek. .	30 bis 42″	63 bis 90″	96″	100 bis 111″
Vorzeichen	positiv	negativ	positiv	negativ

Schwarm Nr. III.

Belichtungszeit in Sek.	14,5″	30, 50, 90, 100, 130″	150, 160, 180″	von 230″
Vorzeichen	negativ	positiv	negativ	0

ungefähr eine Minute brauchten, um das Gesichtsfeld zu durchfallen, keine Aufladung zeigten, konnten jetzt schon nach einigen Sekunden Aufladungen beobachtet werden. Ob diese größere Empfindlichkeit auf das Vorhandensein einer lichtelektrisch empfindlicheren Modifikation, oder ob dies auf andere Ursachen zurückzuführen ist, konnte nicht entschieden werden. Auf diese Aufladung in Teilchenschwärmen soll jedoch später noch zurückgekommen werden.

Die im Schwarm negativ aufgeladenen Teilchen konnten oft abgeladen, wie auch die positiven weiter aufgeladen werden. Schwefel zeigte also ebenfalls normalen Photoeffekt, wenngleich die Anzahl der invers aufgeladenen Teilchen größer war als bei den anderen untersuchten Substanzen.

Ebenso wie beim Hg trat auch beim Schwefel insbesondere nach starkem Erhitzen leicht ein Beschlagen des Kondensatorfensters ein, so daß der Kondensator öfter gereinigt werden mußte.

Tabelle 5 zeigt die quantitativen Resultate. Bei allen Pk wurde freier Fall gemessen.

Bei den Untersuchungen an Schwefel konnten wegen der geringeren Empfindlichkeit nur größere Teilchen untersucht werden. Der untersuchte Radienbereich erstreckt sich etwa von 1,0 bis $7{,}0 \cdot 10^{-5}$ cm Wieder war der normale Photoeffekt vorherrschend. Invers verhielten sich Pk Nr. 3, 6 und 12.

Die untersuchten Teilchen zeigten keine Massenkonstanz. Sowohl ein Anwachsen wie auch Verdampfung der Teilchen wurde beobachtet. Manchmal setzte die Verdampfung erst nach längerer Messung ganz plötzlich ein. Die aus den verschiedenen Umladungsperioden gerechneten Radien zeigen oft wesentlich verschiedene Werte.

Tabelle 5. S in N_2. Plattendistanz: 0,423 cm.

Probekörper Nr.	Vorzeichen	$a \cdot 10^5$	$u \cdot 10^3$	T_v	T_u	Anmerkungen
7	+	1,11	14,7	T_a =	239,4	Farbe gelb
13	—	2,26	18,6	—	—	Aufladung im Schwarm
3	—	2,48	10,0	30,0	—	Probekörper verdampft
5	+	2,92	8,9	66,9	—	Farbe rötlichgelb, Probekörper beginnt plötzlich zu verdampfen
5	+	3,64	29,4	—	—	
14	+	2,91	20,0	—	—	
8	+	3,00	9,7	T_a =	42,4	Verdampft, Farbe weißlichgelb
2	—	3,07	6,1	90,0	—	Farbe gelblichweiß, Aufladung im Schwarm, Probekörper verdampft
2	—	2,69	11,9	—	300,0	
2	0	—	Abladung	—	1,0	
15	+	3,18	7,4			Farbe weißlichgelb
6	—	3,20	6,17	T_a =	303,0	Farbe gelblich
6	—	—	keine Umladung	—	231,2	
1	—	3,37	7,7	—	—	Vor der Messung ist Probekörper schon negativ geladen
1	—	3,81	10,4	—	306,0	
1	0	—	Abladung	—	1,0	
11	—	3,55	11,5	—	—	Probekörper wurde mit Ra-Präparat negativ geladen
11	—	—	keine Umladung	—	73,6	
10	—	4,92	70,3	—	—	Probekörper war negativ geladen
10	—	—	keine Umladung	—	61,6	
9	—	7,15	13,4	—	—	Probekörper wurde mit Ra-Präparat aufgeladen
9	—	7,11	14,9	—	69,6	
9	—	6,65	16,2	—	120,0	

e) Versuche mit paraffinierten Kondensatorplatten. Um die Gewißheit zu haben, daß die negativen Aufladungen auf keinen störenden Einfluß mit ultraviolettem Licht bestrahlter Kondensatorplatten zurückzuführen waren, wurden diese mit Paraffin überzogen. Für diese Kondensatorplatten wurden zwei Messingzylinder verwendet, die an einem Ende abgesetzt waren, damit der auf dieser Seite gebildete Paraffinüberzug beim Einführen in das Kondensatorgehäuse nicht beschädigt werden konnte. Der Durchmesser der Messingzylinder betrug 8 mm, der Plattendurchmesser nur 7 mm. Der Paraffinüberzug wurde in der Weise hergestellt, daß die kalten Messingzylinder für einen Moment in geschmolzenes Paraffin getaucht wurden. Das Paraffin erstarrte sofort und bildete auf den polierten Metallflächen eine ungefähr 0,1 bis 0,2 mm dicke gleichmäßig verteilte Schicht. Die verwendete Plattendistanz war

verschieden. Bei der kleinsten Distanz der Metallplatten von 1,7 mm betrug die Distanz der Paraffinschichten 1,1 mm. Die größte Plattendistanz betrug 4,46 mm, die Distanz der beiden Paraffinschichten hierbei 4,0 mm.

Untersucht wurden nur Hg und Se, da diese Substanzen der Messung am leichtesten zugänglich waren und eine etwa vorhanden gewesene Fehlerquelle unabhängig von der untersuchten Substanz erkennbar sein mußte.

Zunächst ergab sich ein störender Einfluß auch der paraffinierten Platten, sobald die Plattendistanz zu klein wurde (1,7 mm). Denn es wurden wahrscheinlich von den bereits auf den Platten liegenden empfindlichen Teilchen negative Ladungen abgegeben. Es wurde daher immer auf die Reinheit der Paraffinschichten geachtet. Waren diese allzusehr mit empfindlichen Teilchen bedeckt, so wurde der Kondensator immer abmontiert, die Platten gereinigt und wieder frisch paraffiniert.

Ein zweiter störender Umstand lag darin, daß beim Kommutieren des elektrischen Feldes negativ geladene Teilchen ins Gesichtsfeld kamen, deren Aufladungen nicht beobachtet wurden. Diese Erscheinung, die auch manchmal bei metallischen Platten beobachtet wurde, war bei paraffinierten Platten viel prägnanter und kann vielleicht auf die Bildung einer elektrischen Doppelschicht an den Kondensatorplatten zurückgeführt werden: Die durch Elektronenabsorption gebildeten negativen Gasionen sammeln sich an der positiven Platte an, ohne ihre Ladungen abzugeben, was besonders bei paraffinierten Platten der Fall sein wird. Wird nun in dieser Gasschicht ein Teilchen negativ aufgeladen, so wird es sofort an die angrenzende positive Platte gezogen, während es beim Kommutieren des Feldes auf dem Wege zur positiven Platte das Gesichtsfeld durchlaufen muß und beobachtet wird *.

Es wurden daher während einer Meßperiode die Teilchen gleichen Vorzeichens immer zur gleichen Platte geführt, ebenso wurde das Feld während einer Messung ständig in einer Richtung eingeschaltet gehalten.

Auf diese Weise war auch ein Einfluß der auf dem Paraffin liegenden Teilchenschichten fast ausgeschlossen. Denn die negativen Teilchen wurden zur positiven Platte, die positiven zur negativen Platte geführt. Eine Abgabe von negativen Ladungen war aber hauptsächlich an der negativen Schicht zu befürchten. Wurde also ein Teilchen in der Nähe

* Eine ähnliche Annahme wurde auch bei makroskopischen Untersuchungen zur Erklärung von Ermüdungserscheinungen gemacht. (H. Rosenberg, ZS. f. Phys. 7, 18—64, 1921.)

der negativen Schicht, die aber an der positiven Platte lag, negativ aufgeladen, so wurde es durch das Kondensatorfeld sofort wieder an die positive Platte gezogen, ohne das Gesichtsfeld zu durchlaufen.

Unter den eben erwähnten Vorsichtsmaßnahmen ergaben sich bei paraffinierten Platten und einer Paraffinschichtendistanz von 4,0 mm bei erstmaligem Teilcheneinlaß in den gereinigten und frisch paraffinierten Kondensator folgende Resultate:

Quecksilber zeigte nur positive Aufladungen mit vereinzelten Ausnahmen. Diese negativ geladenen Pk, deren Aufladung gewöhnlich nicht beobachtet wurde, traten erst nach längeren Belichtungszeiten auf. Ein sehr dichter Schwarm z. B. zeigte bis zu einer Belichtungszeit von 8 Minuten positive Aufladungen und nur eine einzige inverse Aufladung nach $6^1/_2$ Minuten Belichtungszeit. Dieser Schwarm wurde noch mit einem schwächeren Objektiv beobachtet, so daß das Gesichtsfeld ein größeres war. Es konnten jedoch auch im vergrößerten Gesichtsfeld keine negativen Aufladungen beobachtet werden.

Selen zeigte vorherrschend normale Empfindlichkeit, nur in Teilchenschwärmen traten auch nach kurzen Belichtungzeiten mehrere negative Ladungen auf, die bei weiterer Bestrahlung oft ab- und manchmal auf positiv umgeladen werden konnten.

Dieser Befund deckt sich aber vollkommen mit dem bei metallischen Kondensatorplatten, was aber einen Beweis dafür gibt, daß die im reinen metallischen Kondensator gewonnenen Resultate durch einen eventuell vorhandenen „Platteneffekt" nicht beeinflußt worden waren.

f) Aufladung in Teilchenschwärmen. Da auch im paraffinierten Kondensator beim erstmaligen Teilcheneinlaß an Selen negative Aufladungen im Schwarm beobachtet worden waren, war es offenkundig, daß dieser „Schwarmeffekt" nicht etwa auf eine Photoemission der Kondensatorplatten zurückzuführen war, die durch das im Schwarm zerstreute ultraviolette Licht hervorgerufen werden könnte.

Man könnte auch annehmen, daß die negativen Ladungen, welche von den vielen normal empfindlichen Teilchen abgegeben wurden, durch den dichten Schwarm zur positiven Platte wanderten und hierbei auf Teilchen auftrafen, die sie dann invers aufluden. Dagegen spricht jedoch der Befund am Hg, an welchem trotz vieler positiver Aufladungen kein Schwarmeffekt oder dieser nur in geringem Maße beobachtet wurde. Überhaupt spricht die verschiedene Stärke des Effekts bei verschiedenen Substanzen dafür, daß man es hier mit einer Erscheinung zu tun hat, die von der untersuchten Substanz abhängig ist. Eliminiert man Bi, bei

welchem der Schwarmeffekt nicht genau untersucht werden konnte, da ungeladene Teilchen schwer zu erzeugen waren. so ergibt sich die Reihenfolge der Substanzen bezüglich der Stärke des Schwarmeffekts zu S, Se, Hg. Hg zeigte fast gar keinen Schwarmeffekt, während S sehr viele negative Aufladungen zeigte. Die Schwarmempfindlichkeit verhält sich also umgekehrt wie die normale lichtelektrische Empfindlichkeit*.

g) Verzögerungszeiten. Bei den hier angestellten Untersuchungen wurden als Nebenmessung auch die Verzögerungszeiten aufgenommen, da diese eventuell näheren Aufschluß über die verschiedene lichtelektrische Empfindlichkeit der Teilchen geben konnten.

Bei Aufnahme der Verzögerungszeiten mußte auf verschiedene Umstände geachtet werden, welche die Resultate leicht fälschen konnten. Vor allem war es wichtig, daß die ultraviolette Lichtintensität möglichst konstant blieb. Dies wurde dadurch erreicht, daß die Einstellung des Strahles, wie oben erwähnt wurde, immer nachreguliert wurde, so daß man immer im konzentrierten Teil des ultravioletten Strahles beobachtete. Außerdem war die Reinheit der Kondensatorfenster von großer Wichtigkeit, da ein Beschlagen derselben die ultraviolette Lichtintensität durch diffuse Zerstreuung im Gesichtsfeld stark verminderte. Die Hg-Lampe lag auch an konstanter Klemmenspannung.

Eine zweite Fehlerquelle lag in der Identifizierung der Belichtungszeit, welche eigentlich gemessen wurde, mit der Verzögerungszeit. Insbesondere die größeren Teilchen traten oft erst während der Belichtung ins Gesichtsfeld ein, wo sie erst dem ultravioletten Licht exponiert wurden. Von Verzögerungzeiten konnte man daher nur bei jenen Teilchen sprechen, welche schon vor der Belichtung im Gesichtsfeld gesehen wurden.

Ferner war auch der Umstand zu berücksichtigen, daß insbesondere Hg- und S-Teilchen manchmal starke Massenschwankungen zeigten. Es konnte dann leicht die Verzögerungszeit einem nicht zugehörigen Radius zugeordnet werden, da zwischen Aufladung und Messung der Größenordnung der Teilchen die für die Meßmanipulation nötige Zeit verstrich, in welcher aber das Teilchen seine Masse verändert haben konnte. Man durfte daher nur die Verzögerungszeiten möglichst massenkonstanter Teilchen berücksichtigen.

---

* Möglicherweise hängen die im Schwarm beobachteten Erscheinungen mit der hohen Temperatur der Teilchen zusammen, welche ja unmittelbar nach der Erzeugung durch starkes Erhitzen beobachtet wurden. Es sei darauf hingewiesen, daß bei der Glühemission bei nicht zu hohen Temperaturen auch Abgabe von positiven Ladungen, wahrscheinlich in Form von Gasionen, stattfindet.

Die Meßfehler selbst (Stoppfehler usw.) spielten keine wesentliche Rolle, da die Verzögerungszeiten an den hier untersuchten kleinen Teilchen meistens ziemlich groß und daher auch leicht meßbar waren.

Unter Berücksichtigung der eben angeführten Fehlerquellen konnten die Verzögerungszeiten der verschiedenen Substanzen untersucht werden. Die einzelnen Verzögerungs- und Umladezeiten sind in den Tabellen 2, 3, 4 und 5 eingetragen.

Aber die einzelnen Teilchen einer Substanz zeigten manchmal wesentliche Empfindlichkeitsunterschiede. So benötigten z. B. die durch Glühen erzeugten geladenen Bi-Pk wesentlich größere Verzögerungszeiten als ungeladene Teilchen gleicher Größenordnung (Bi-Pk Nr. 2, 4, 9). Ebenso wurden auch bei Teilchenschwärmen (wie schon erwähnt wurde) andere Verzögerungszeiten beobachtet als an Einzelteilchen.

Im allgemeinen ergab sich außer der Abhängigkeit der Verzögerungszeiten vom Radius (Meyer und Gerlach) auch eine Abhängigkeit von der Ladung der Pk, wie sie auch E. Wasser finden konnte. Bei größerer positiver Ladung war auch die Verzögerungszeit größer. Hingegen zeigte sich bei negativ geladenen Teilchen nicht, wie zu erwarten war, eine Abnahme der Verzögerungszeit, sondern oft noch eine Vergrößerung derselben (z. B. Se-Pk Nr. 17, 22). Insbesondere zeigten die invers aufgeladenen Einzelteilchen meistens wesentliche Unempfindlichkeit. Dies spricht vielleicht auch dafür, daß der inverse Photoeffekt nicht einem Platteneffekt zuzuschreiben ist, da ein solcher keine Auswahl der Teilchen treffen würde.

Zur Beurteilung der lichtelektrischen Empfindlichkeit der untersuchten Substanzen wurden daher nur die Verzögerungszeiten an ungeladenen Einzelteilchen, welche sich lichtelektrisch normal verhielten, herangezogen.

Fig. 2 zeigt die Verzögerungszeiten in Abhängigkeit vom Radius a.

Aus Fig. 2 läßt sich die Abhängigkeit der Verzögerungszeiten von der Substanz sofort ersehen. Obwohl die einzelnen Werte bei nahezu gleichen Radien starke Schwankungen zeigen, läßt sich eine Sonderung derselben bezüglich der untersuchten Substanz erkennen. Dies wird noch deutlicher, wenn man ähnlich der Methode von E. Meyer und W. Gerlach* die Verzögerungszeiten nahezu gleicher Radien mittelt. Es ergeben sich dann Kurven, welche nicht nur die Abhängkeit der Verzögerungszeiten vom Radius, sondern auch von der untersuchten Sub-

* E. Meyer und W. Gerlach, l. c.

stanz veranschaulichen. Die Verzögerungszeit ist um so größer, je kleiner der Radius des Pk ist. Je unempfindlicher aber die Substanz ist, um so größer sind bei gleichen Radien die Verzögerungszeiten, um so höher liegt daher die Kurve. Die gemittelten Werte zeigen zwar noch immer Abweichungen von einer stetig verlaufenden Kurve, doch ist dies bei der kleinen Statistik von Messungen, die hier zur Verfügung steht, er-

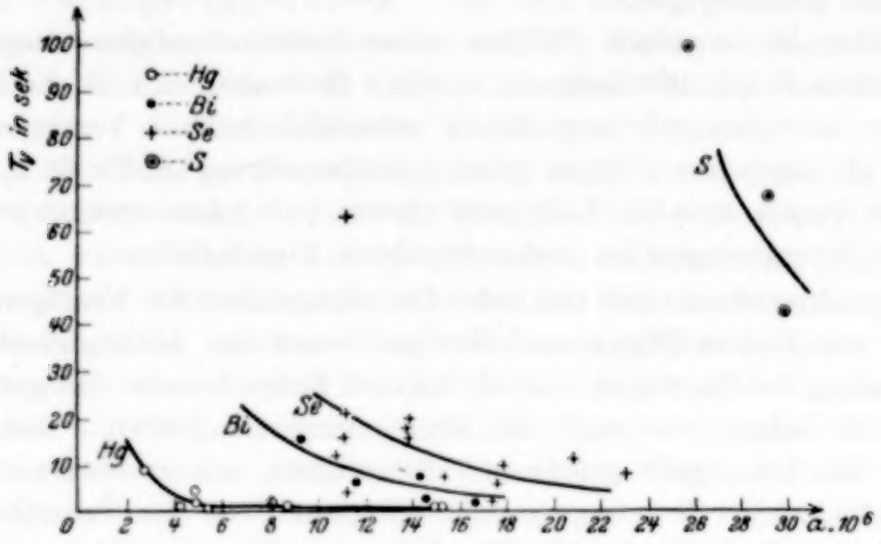


Fig. 2.

klärlich. Die Schwankungen der Verzögerungszeiten des Selens dürften noch besonders dem verschiedenen lichtelektrischen Verhalten der einzelnen Modifikationen zuzuschreiben sein.

Die gemittelten Kurven sollen also keinen exakten funktionellen Zusammenhang veranschaulichen, sondern lediglich qualitativ das Verhältnis der Lichtempfindlichkeit der einzelnen Substanzen zueinander wiedergeben. Auf diese Weise ergibt sich die Reihenfolge der untersuchten Substanzen bezüglich der lichtelektrischen Empfindlichkeit zu: Hg, Bi, Se, S.

6. Zusammenfassung.

1. Die Übereinstimmung der Beobachtungen bei blanken metallischen und bei paraffinierten Kondensatorplatten gibt die Gewähr dafür, daß die gewonnenen Resultate durch eine eventuelle Plattenbestrahlung nicht beeinflußt worden sind. Auch eine Veränderung der Plattendistanz (1,8 bis 4,2 mm) änderte bei sorgfältiger Justierung des ultravioletten Strahles und Beobachtung aller Vorsichtsmaßnahmen nichts an den Ergebnissen.

2. Alle hier untersuchten Substanzen (Hg, Bi, Se, S) zeigten in reinem Stickstoff vorwiegend normalen Photoeffekt bis in die kleinste untersuchte Größenordnung. Inverse (negative) Aufladungen traten an Einzelteilchen nur selten auf. Eine Abhängigkeit der Aufladungsart von der Teilchengröße konnte nur in der Weise gefunden werden, daß die inversen Aufladungen nur an kleineren Teilchen beobachtet wurden, während die normale Empfindlichkeit keine Grenze zeigte. Bei allen Substanzen waren noch unempfindliche Teilchen vorhanden, die auch bei längerer Belichtung keine Aufladung zeigten.

3. Invers aufgeladene Einzelteilchen verhielten sich bei Umladungsversuchen trotz langer Belichtungszeiten meistens unempfindlich, während positiv aufgeladene Teilchen oft weiter aufgeladen werden konnten.

4. Inverse Aufladungen traten häufiger nur in Teilchenschwärmen auf, die durch starkes Erhitzen erzeugt wurden. Die auf diese Weise aufgeladenen Metallteilchen zeigten bei Umladungsversuchen Unempfindlichkeit, andererseits konnten im Schwarm invers aufgeladene Se- und S-Teilchen bei weiterer Belichtung oft ab- oder umgeladen werden. Die Anzahl der im Schwarm invers aufgeladenen Teilchen war je nach der Substanz verschieden, am größten bei Schwefel und fast unmerkbar bei Quecksilber.

5. Im besonderen zeigten die Substanzen je nach der Erzeugungsart verschiedene (normale) Empfindlichkeit:

a) Durch starkes Erhitzen und Abdampfen des Hg-Vorrats vor dem Beginn der Beobachtung konnten Hg-Teilchen von größerer Empfindlichkeit erzeugt werden.

b) Durch starkes Glühen von festem Wismut erhielt man Teilchen, die wesentlich unempfindlicher waren als solche, die durch leichtes Erwärmen von Bi-Pulver oder eines Kondensationsbelages am Quarzkugelrohr erzeugt wurden.

c) Rote Se-Teilchen waren empfindlicher als graue, die durch starkes Erwärmen von rotem amorphen Selen erzeugt wurden.

d) Die Empfindlichkeit des Schwefels wurde durch starkes Erhitzen, bis über die Schmelztemperatur, wesentlich erhöht. Wahrscheinlich entstand durch die starke Erwärmung, ähnlich wie beim Selen, eine andere Modifikation.

6. Die Messung der Verzögerungszeiten von ungeladenen Teilchen ergab nicht nur die bekannte Abhängigkeit vom Radius, sondern auch von der untersuchten Substanz. Auf diese Weise konnten die untersuchten Substanzen in folgende absteigende Empfindlichkeitsreihe gebracht werden: Hg, Bi, Se, S.

Der Impuls-Energiesatz in der Diracschen Quantentheorie des Elektrons.

Von **H. Tetrode** in Amsterdam.

(Eingegangen am 4. Juni 1928.)

Für den Impuls-Energietensor können verschiedene Ausdrücke gewählt werden, die bei einem freien Elektron identisch werden. Am natürlichsten wählt man einen bestimmten, nicht-symmetrischen Tensor. Die Kraft auf das Volumenelement ist die klassische Lorentzsche, ohne Zusatzkräfte für eine magnetische Polarisation des Elektrons.

Die Differentialgleichungen der Diracschen Theorie* lauten:

$$\left\{ i \sum_{\mu=1}^{4} \gamma_\mu \left(p_\mu + \frac{e}{c} A_\mu \right) + mc \right\} \psi = 0. \tag{1}$$

Hierin ist $p_0 = i p_4$ und $A_0 = i A_4$ gesetzt, und es ist

$$p_0 = \frac{ih}{2\pi c} \frac{\partial}{\partial t}, \quad p_k = -\frac{ih}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x_k} \quad (k = 1, 2, 3).$$

Führt man noch $x_4 = ict$ ein, so lauten also obige Differentialgleichungen:

$$\left\{ -\gamma_4 \left(\frac{h}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x_4} - \frac{ie}{c} A_4 \right) + \sum_{k=1}^{3} \gamma_k \left(\frac{h}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{ie}{c} A_k \right) + mc \right\} \psi = 0. \tag{2}$$

Hierin sind die γ_μ vier vierreihige konstante Matrizen, die den Gleichungen

$$\gamma_\mu^2 = 1, \quad \gamma_\mu \gamma_\nu = -\gamma_\nu \gamma_\mu \; (\mu \neq \nu); \quad \mu, \nu = 1, 2, 3, 4 \tag{3}$$

genügen. Sie sind in bekannter Weise multipliziert zu denken, also ist z. B.

$$(\gamma_1 \gamma_2)_{rs} = \Sigma_p (\gamma_1)_{rp} (\gamma_2)_{ps}.$$

Ferner gibt es vier Größen ψ, d. h. es ist das ψ in (1) und (2) mit einem Index versehen zu denken und nach diesem Index gleichfalls zu summieren. Also ist z. B.:

$$(\gamma_4 \psi)_r = \Sigma_p (\gamma_4)_{rp} \psi_p.$$

Wir haben also vier partielle Differentialgleichungen für die vier Größen ψ. Ferner ist $-e$ die Ladung des Elektrons, m seine Masse,

$$\varphi_4 = -A_4, \quad \varphi_k = A_k \quad (k = 1, 2, 3)$$

sind die Komponenten des Viererpotentials des elektromagnetischen Feldes. Dieses Feld ist als gegeben zu betrachten, d. h. als durch irgendwelche vorgegebenen Ladungen und Strömungen (eventuell in unendlicher Ent-

* P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **117**, 610, 1928; **118**, 351, 1928.

fernung) verursacht zu denken. Die Ladung des Elektrons selbst ist also nicht als Quelle desselben in Rechnung zu setzen.

Mit den richtigen Komponenten des Viererpotentials lautet (2):

$$\left\{-\gamma_4\left(\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x_4}+\frac{ie}{c}\varphi_4\right)+\sum_{k=1}^{3}\gamma_k\left(\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x_k}+\frac{ie}{c}\varphi_k\right)+mc\right\}\psi=0. \quad (4)$$

Wir befreien den Differentialquotienten nach der Zeitkoordinate von der Matrix γ_4, indem wir mit γ_4 multiplizieren:

$$\left\{-\left(\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x_4}+\frac{ie}{c}\varphi_4\right)+\sum_{k=1}^{3}\gamma_4\gamma_k\left(\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x_k}+\frac{ie}{c}\varphi_k\right)+\gamma_4 mc\right\}\psi=0. \quad (5)$$

Ersetzen wir hierin die Matrizen γ_4, $\gamma_4\gamma_k$ durch ihre transponierten $\tilde{\gamma}_4$, $\tilde{\gamma}_4\tilde{\gamma}_k$:

$$(\tilde{\gamma}_\mu)_{rs}=(\gamma_\mu)_{sr},$$

und auch die uneigentlichen Matrizen $\frac{\partial}{\partial x_\mu}$ durch ihre transponierten $-\frac{\partial}{\partial x_\mu}$, so bekommen wir vier neue Differentialgleichungen

$$\left\{-\left(-\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x_4}+\frac{ie}{c}\varphi_4\right)+\sum_{k=1}^{3}\tilde{\gamma}_4\tilde{\gamma}_k\left(-\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x_k}+\frac{ie}{c}\varphi_k\right)+\tilde{\gamma}_4 mc\right\}\omega=0, \quad (6)$$

für vier neue Größen ω.

Da

$$\tilde{\gamma}_4\tilde{\gamma}_k\equiv\tilde{\gamma}_k\tilde{\gamma}_4=-\tilde{\gamma}_4\tilde{\gamma}_k,$$

so erhalten wir, indem wir (6) mit $-\tilde{\gamma}_4$ multiplizieren:

$$\tilde{G}\,\omega\equiv\left\{\sum_{\mu=1}^{4}\tilde{\gamma}_\mu\left(-\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x_\mu}+\frac{ie}{c}\varphi_\mu\right)-mc\right\}\omega=0. \quad (7)$$

Setzen wir in (5) $\psi=\gamma_4\chi$, so kommt

$$G\chi\equiv\left\{\sum_{\mu=1}^{4}\gamma_\mu\left(\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x_\mu}+\frac{ie}{c}\varphi_\mu\right)-mc\right\}\chi=0. \quad (8)$$

Diese vierdimensional-symmetrischen Gleichungen (7) und (8) für ω und χ entstehen auseinander durch Transposition ebenso wie (5) und (6).

Wir bilden

$$0=\omega G\chi-\chi\tilde{G}\omega\equiv\frac{h}{2\pi}\Sigma_\mu\frac{\partial}{\partial x_\mu}(\omega\gamma_\mu\chi). \quad (9)$$

Hierin ist $\omega\chi=\Sigma_r\omega_r\chi_r$, usw. und es ist die Identität

$$\omega\tilde{\alpha}\chi\equiv\chi\alpha\omega, \quad (10)$$

für irgend eine Matrix α aus der Gruppe der γ_μ, zu beachten, worin natürlich auch z. B. χ durch $\frac{\partial\chi}{\partial x_\mu}$ ersetzt werden kann. Die Größen

$$P_\mu=-ie\,\omega\gamma_\mu\chi \quad (11)$$

bilden, bei geeigneter Normierung von ω, χ, die Komponenten des Vierer stromes und (9) ist das Erhaltungsgesetz der Elektrizität. Man kann nämlich durch eine kanonische Transformation

$$\gamma_\mu \to S\gamma_\mu S^{-1}, \quad \chi \to S\chi, \quad \omega \to \omega S^{-1} \equiv \widetilde{S^{-1}}\omega$$

erreichen, daß die γ_μ hermitesch werden:

$$(\gamma_\mu)_{rs} = \overline{(\gamma_\mu)_{sr}},$$

wo der Strich die konjugiert-komplexe Größe bedeutet*. Dasselbe gilt dann für die Matrizen $i\gamma_\mu\gamma_\nu$ ($\mu \neq \nu$), und daher werden die Gleichungen (5) und (6) für ω und ψ zueinander konjugiert-komplex (denn x_4 und φ_4 sind rein imaginär), so daß sie auch konjugiert-komplexe Lösungen zulassen. Wählt man dementsprechend $\omega = \bar{\psi}$ ($= \overline{\gamma_4\chi}$), so beziehen sich ω und ψ auf denselben „Zustand" und für diesen wird $\frac{P_4}{i}$ reell und negativ, P_1, P_2, P_3 reell, wie es sein muß.

Obiges findet sich, bis auf die vierdimensional-symmetrische Schreibweise, im wesentlichen schon bei Dirac. Wir gehen nun aber weiter und bilden aus (7), (8) und (9):

$$0 = \frac{c}{2}\left(\omega\frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial x_\lambda} - \frac{\partial\omega}{\partial x_\lambda}\right)G\chi + \frac{c}{2}\left(\chi\frac{\partial}{\partial x_\lambda} - \frac{\partial\chi}{\partial x_\lambda}\right)\widetilde{G}\omega + ie\varphi_\lambda\Sigma_\mu\frac{\partial}{\partial x_\mu}(\omega\gamma_\mu\chi).$$

Nach einfacher Rechnung ergibt dies, unter Beachtung von (10):

$$-\Sigma_\mu\frac{\partial T_{\lambda\mu}}{\partial x_\mu} = \Sigma_\mu P_\mu\left(\frac{\partial\varphi_\lambda}{\partial x_\mu} - \frac{\partial\varphi_\mu}{\partial x_\lambda}\right), \tag{12}$$

wo

$$T_{\lambda\mu} = \frac{hc}{4\pi}\left(\omega\gamma_\mu\frac{\partial\chi}{\partial x_\lambda} - \frac{\partial\omega}{\partial x_\lambda}\gamma_\mu\chi\right) + ie\varphi_\lambda\omega\gamma_\mu\chi. \tag{13}$$

Da in (12) rechts die nach Lorentz vom elektromagnetischen Felde auf die Volumeneinheit ausgeübte Viererkraft steht, können wir die $T_{\lambda\mu}$ als die Komponenten des Impuls-Energietensors des Elektrons betrachten. Dieser ist dann im allgemeinen unsymmetrisch. Ebenso wie oben für den Viererstrom, zeigt man, daß, falls ω und χ sich auf denselben „Zustand" beziehen, die T_{4k}, T_{k4} ($k = 1, 2, 3$) rein imaginär, die übrigen $T_{\lambda\mu}$ aber reell sind, wie es sein muß. Hervorzuheben ist noch, daß die Kraft auf das Volumenelement die klassische Lorentzsche ist, und daß es irgendwelche Zusatzkräfte, wie sie bei einem Elektron mit magnetischem Moment zu erwarten wären, nicht gibt.

---

* Beweis bei P. Jordan und E. Wigner, ZS. f. Phys. **47**, 631, 1928, Zusatz am Schluß.

Es können auch noch andere Größen als Impuls-Energietensor betrachtet werden, wie wir jetzt zeigen wollen. Statt (13) kann man auch schreiben:

$$T_{\lambda\mu} = \frac{hc}{4\pi}\left\{\omega\gamma_\mu\left(\frac{\partial}{\partial x_\lambda} + \frac{2\pi ie}{hc}\varphi_\lambda\right)\chi + \chi\tilde{\gamma}_\mu\left(-\frac{\partial}{\partial x_\lambda} + \frac{2\pi ie}{hc}\varphi_\lambda\right)\omega\right\}. \quad (14)$$

Nun folgt aus (8) durch Multiplikation mit γ_λ:

$$\frac{h}{2\pi}\left(\frac{\partial}{\partial x_\lambda} + \frac{2\pi ie}{hc}\varphi_\lambda\right)\chi = -\sum_{\nu\neq\lambda}\gamma_\lambda\gamma_\nu\left(\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x_\nu} + \frac{ie}{c}\varphi_\nu\right)\chi + mc\gamma_\lambda\chi,$$

und aus (7) durch Multiplikation mit $\tilde{\gamma}_\lambda$:

$$\frac{h}{2\pi}\left(-\frac{\partial}{\partial x_\lambda} + \frac{2\pi ie}{hc}\varphi_\lambda\right)\omega = -\sum_{\nu\neq\lambda}\tilde{\gamma}_\lambda\tilde{\gamma}_\nu\left(-\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x_\nu} + \frac{ie}{c}\varphi_\nu\right)\omega + mc\tilde{\gamma}_\lambda\omega.$$

Substitution dieser beiden Gleichungen in (14) liefert:

$$\begin{aligned}\frac{2}{c}T_{\substack{\lambda\mu\\ \lambda\neq\mu}} = -\sum_{\substack{\nu\\ \mu\neq\nu\neq\lambda}}\Big\{&\omega\gamma_\mu\gamma_\lambda\gamma_\nu\left(\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x_\nu} + \frac{ie}{c}\varphi_\nu\right)\chi\\ &+ \chi\tilde{\gamma}_\mu\tilde{\gamma}_\lambda\tilde{\gamma}_\nu\left(-\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x_\nu} + \frac{ie}{c}\varphi_\nu\right)\omega\Big\}\\ - \omega\gamma_\mu\gamma_\lambda\gamma_\mu&\left(\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x_\mu} + \frac{ie}{c}\varphi_\mu\right)\chi - \chi\tilde{\gamma}_\mu\tilde{\gamma}_\lambda\tilde{\gamma}_\mu\left(-\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x_\mu} + \frac{ie}{c}\varphi_\mu\right)\omega\\ + mc\,\omega\gamma_\mu\gamma_\lambda\chi &+ mc\,\chi\tilde{\gamma}_\mu\tilde{\gamma}_\lambda\omega.\end{aligned}$$

Unter Beachtung der Identitäten

$$\tilde{\gamma}_\mu\tilde{\gamma}_\lambda = \widetilde{\gamma_\lambda\gamma_\mu}, \quad \tilde{\gamma}_\mu\tilde{\gamma}_\lambda\tilde{\gamma}_\nu = \widetilde{\gamma_\nu\gamma_\lambda\gamma_\mu},$$

der Beziehungen (3) und der Identität (10) vereinfacht sich dies zu

$$\begin{aligned}\frac{2}{c}T_{\substack{\lambda\mu\\ \lambda\neq\mu}} = &-\frac{h}{2\pi}\sum_{\substack{\nu\\ \lambda\neq\nu\neq\mu}}\frac{\partial}{\partial x_\nu}(\omega\gamma_\mu\gamma_\lambda\gamma_\nu\chi)\\ &+ \omega\gamma_\lambda\left(\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x_\mu} + \frac{ie}{c}\varphi_\mu\right)\chi + \chi\tilde{\gamma}_\lambda\left(-\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x_\mu} + \frac{ie}{c}\varphi_\mu\right)\omega. \quad (15)\end{aligned}$$

Es ist aber nach (14)

$$\frac{2}{c}T_{\mu\lambda} = \omega\gamma_\lambda\left(\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x_\mu} + \frac{ie}{c}\varphi_\mu\right)\chi + \chi\tilde{\gamma}_\lambda\left(-\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x_\mu} + \frac{ie}{c}\varphi_\mu\right)\omega.$$

Dies, von (15) subtrahiert, ergibt:

$$\frac{2}{c}(T_{\substack{\lambda\mu\\ \lambda\neq\mu}} - T_{\mu\lambda}) = -\frac{h}{2\pi}\sum_{\substack{\nu\\ \lambda\neq\nu\neq\mu}}\frac{\partial}{\partial x_\nu}(\omega\gamma_\mu\gamma_\lambda\gamma_\nu\chi), \quad (16)$$

und hieraus folgt:

$$\frac{2}{c}\sum_{\mu=1}^{4}\frac{\partial}{\partial x_\mu}(T_{\lambda\mu}-T_{\mu\lambda}) = \sum_{\mu\neq\lambda}\frac{\partial}{\partial x_\mu}(T_{\lambda\mu}-T_{\mu\lambda})$$

$$= -\frac{h}{2\pi}\sum_{\lambda\neq\nu}\sum_{\mu\neq\lambda}\frac{\partial^2}{\partial x_\mu\,\partial x_\nu}(\omega\gamma_\mu\gamma_\lambda\gamma_\nu\chi)$$

$$= -\frac{h}{4\pi}\sum_{\lambda\neq\nu}\sum_{\mu\neq\lambda}\frac{\partial^2}{\partial x_\mu\,\partial x_\nu}(\omega\gamma_\mu\gamma_\lambda\gamma_\nu\chi+\omega\gamma_\nu\gamma_\lambda\gamma_\mu\chi)=0. \quad (17)$$

Also verschwindet die Divergenz des antisymmetrischen Tensors mit den Komponenten $T_{\lambda\mu}-T_{\mu\lambda}$, und man kann diesen, mit einer beliebigen reellen Zahl multipliziert, zu dem durch (13) definierten Tensor hinzuaddieren, ohne daß das Erhaltungsgesetz (12) geändert wird. Insbesondere kann man als Impuls-Energietensor statt T aus (13) auch den transponierten Tensor T' mit den Komponenten $T'_{\lambda\mu}=T_{\mu\lambda}$ wählen. Der ursprüngliche Tensor (13) scheint mir aber der natürlichere zu sein. Denn bei dieser Wahl ist z. B. $\frac{c}{i}T_{41}$ die x_1-Komponente des Energiestromes und dies ist in Übereinstimmung mit der Bedeutung der auftretenden Operatoren: es bedeutet ja der Operator $-\frac{hc}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x_4}$, angewandt auf χ, die Energie, und $ic\gamma_1$ nach (11) die (im statistischen Sinne mittlere) Strömungsgeschwindigkeit. Ebenso wird auch die Impulsdichte $\frac{1}{ic}T_{14}$ auf diese Weise richtig gedeutet (vgl. hierzu das gegen den Schluß über die Energiedichte Gesagte). Bei einem freien Elektron ($\varphi_\mu=0$), mit nach Größe und Richtung gegebener Geschwindigkeit, werden die beiden Tensoren T und T' identisch. Denn hier ist zu setzen:

$$\chi_\nu = a_\nu e^{\frac{2\pi i}{h}\Sigma_\mu k_\mu x_\mu},$$

wo a_ν, k_μ Konstanten, und die Produkte $k_\mu x_\mu$ sämtlich reell sind. Da ω zu $\gamma_4\chi$ konjugiert-komplex angenommen werden kann, wird

$$\omega_\nu = b_\nu e^{-\frac{2\pi i}{h}\Sigma_\mu k_\mu x_\mu}$$

mit konstanten b_ν. Daher ist

$$\frac{h}{2\pi}\frac{\partial\chi}{\partial x_\mu}=ik_\mu\chi \quad \text{und} \quad \frac{h}{2\pi}\frac{\partial\omega}{\partial x_\mu}=-ik_\mu\omega,$$

und statt (7), (8) haben wir:

$$\Sigma_\mu i\tilde{\gamma}_\mu k_\mu\omega = mc\omega, \quad \Sigma_\mu i\gamma_\mu k_\mu\chi = mc\chi.$$

Hieraus folgt

$$-imc\gamma_\lambda\chi = \Sigma_\mu\gamma_\lambda\gamma_\mu k_\mu\chi = (2k_\lambda - \Sigma_\mu\gamma_\mu\gamma_\lambda k_\mu)\chi,$$

und da $\frac{h}{2\pi}\gamma_\lambda\frac{\partial\chi}{\partial x_\nu} = ik_\nu\gamma_\lambda\chi$, ist:

$$-\frac{h}{2\pi}mc\omega\gamma_\lambda\frac{\partial\chi}{\partial x_\nu} = k_\nu(2k_\lambda\omega\chi - \Sigma_\mu\omega\gamma_\mu\gamma_\lambda k_\mu\chi)$$

$$= 2k_\nu k_\lambda\omega\chi - k_\nu\Sigma_\mu\chi\,\widetilde{\gamma_\lambda}\,\widetilde{\gamma_\mu}\,k_\mu\omega = 2k_\nu k_\lambda\omega\chi + imck_\nu\chi\,\widetilde{\gamma_\lambda}\,\omega$$

$$= 2k_\nu k_\lambda\omega\chi + imck_\nu\omega\gamma_\lambda\chi = 2k_\nu k_\lambda\omega\chi + \frac{h}{2\pi}mc\omega\gamma_\lambda\frac{\partial\chi}{\partial x_\nu}.$$

Also ist

$$\frac{h}{2\pi}mc\omega\gamma_\lambda\frac{\partial\chi}{\partial x_\nu} = -k_\nu k_\lambda\omega\chi,$$

und ebenso

$$\frac{h}{2\pi}mc\frac{\partial\omega}{\partial x_\nu}\gamma_\lambda\chi = k_\nu k_\lambda\omega\chi,$$

woraus die Symmetrie des Tensors T folgt.

In der klassischen Elektrodynamik kann die rechte Seite von (12) ausgedrückt werden als Divergenz des Impuls-Energietensors des elektromagnetischen Feldes. Dies ist hier, wie übrigens auch schon in der früheren, von Gordon und anderen aufgestellten, relativistischen Verallgemeinerung der Schrödingerschen Theorie jedoch unmöglich, weil der Viererstrom P unseres Elektrons nicht etwa Quelle des auf dasselbe wirkenden Feldes ist und also auch nicht durch die Maxwellschen Gleichungen mit demselben zusammenhängt. Unser System Elektron + elektromagnetisches Feld ist also nicht als ein abgeschlossenes zu betrachten, da sich kein sachgemäßer Tensor angeben läßt, dessen Divergenz verschwindet (der Tensor $T - T'$ kommt natürlich nicht in Betracht), was erst die Erhaltung von Impuls und Energie gewährleisten würde. Man müßte die Rückwirkung des Elektrons auf diejenigen Teilchen betrachten, die das vorgegebene Feld verursachen. Die Aufstellung einer relativistischen Quantenmechanik für mehrere Elektronen (unter Elimination der elektromagnetischen Feldgrößen) stößt aber noch auf Schwierigkeiten, die mit dem Auftreten retardierter Potentiale zusammenhängen*.

Ebenso wie in der früheren „relativistischen Schrödingergleichung" ist ein Gradient im Vierervektorpotential physikalisch belanglos. Denn er-

* Vgl. H. Tetrode, ZS. f. Phys. **10**, 317, 1922, wo diese Frage auf dem Boden der klassischen Dynamik erörtert wird. Prinzipielles schon bei W. Schottky, Die Naturw. **9**, 492 und 506, 1921.

setzt man φ_μ durch $\varphi_\mu + \frac{\partial S}{\partial x_\mu}$ (wo S ein Skalar sein soll), χ durch $e^{-\frac{2\pi ie}{hc}S}\chi$, und ω durch $e^{+\frac{2\pi ie}{hc}S}\omega$, so bleiben alle Ausdrücke und Gleichungen ungeändert.

Zur physikalischen Deutung des Tensors T ist noch folgendes zu bemerken. Der Operator $-\frac{hc}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x_4}$, angewendet auf χ, ebenso wie $+\frac{hc}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x_4}$, angewandt auf ω, stellt bekanntlich die Energie dar. Deshalb ist

$$-\frac{hc}{4\pi}\left(\omega\gamma_4\frac{\partial\chi}{\partial x_4} - \frac{\partial\omega}{\partial x_4}\gamma_4\chi\right) \tag{18}$$

die reelle (siehe oben) Energiedichte, da $\omega\gamma_4\chi$ die Wahrscheinlichkeitsdichte ist. Ferner ist $\frac{\varphi_4}{i}$ das elektrostatische Potential und $-e$ ist die Ladung des Elektrons. Somit ist $ie\varphi_4$ dessen potentielle Energie in einem statischen Felde und $ie\varphi_4\omega\gamma_4\chi$ die entsprechende Energiedichte. Diese, von (18) subtrahiert, gibt die Energiedichte der „Materie“ $-T_{44}$, die also als Dichte der „kinetischen“ Energie zu betrachten wäre, wenn man unter dieser Bezeichnung die „Ruhenergie“ mc^2 mit einbegreift, so daß klassisch der Ausdruck $\frac{mc^2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$ gemeint ist. Man beachte noch, daß die Masse des Elektrons in dessen Impuls-Energietensor nicht explizite eingeht.

Optische Anregung und Dissoziation einiger Halogensalze.

Von **K. Butkow** und **A. Terenin** in Leningrad.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Mai 1928.)

Anschließend an eine frühere Arbeit wird die Dissoziation der Moleküle Cs J, Tl Br, Tl Cl, Cu J in das angeregte Metall und das unangeregte Halogenatom bei Bestrahlung des entsprechenden Dampfes mit kurzwelligem Licht untersucht. Die aus der Grenzfrequenz der Erregung der Atomlinie bestimmte Dissoziationswärme des Moleküls wird mit der aus thermochemischen Daten berechneten verglichen und eine befriedigende Übereinstimmung festgestellt. Außer Atomlinien emittiert der Tl J-Dampf bei optischer Anregung auch ein Bandenspektrum des Tl J-Moleküls. Die aufgefundenen Resonanzserien gestatten, das Niveauschema des Tl J mit verschiedenen Dissoziationsvorgängen in Zusammenhang zu bringen. Die Zusammenstellung der erhaltenen Daten zeigt, daß Tl J im gasförmigen Zustande eine Atomverbindung ist.

Als weitere Entwicklung der Versuche über die optische Dissoziation von Na J und Tl J †, wurden die Beobachtungen — im wesentlichen nach derselben Methode und in derselben Anordnung — auf andere binäre Halogensalze ausgedehnt. Der Zweck dieser Untersuchung war hauptsächlich, festzustellen, inwieweit sich der Dissoziationsvorgang in ein angeregtes emittierendes Metall und ein unangeregtes Halogenatom $(M^* + X)$ bei Salzmolekülen von verschiedenem Bau ähnlich abspielt. Es war z. B. von vornherein nicht klar, ob diese Art des Zerfalls auch bei nicht ausgesprochen polar gebauten Molekülen erhalten bleibt, ob sich dieser kritische Zustand des Moleküls als Konvergenzstelle im Bandenspektrum bemerkbar macht und welcher Anteil der absorbierten Strahlungsenergie je nach der Art und Stärke der Bindung in kinetische Energie der zerfallenden Bestandteile des Moleküls übergeht. Um über den Bau des entsprechenden Moleküls im gasförmigen Zustande urteilen zu können, ist man auf das Bandenspektrum oder auf das Auftreten und die relative Lage von kontinuierlichen Absorptionsgebieten angewiesen ††, Daten, welche zurzeit wenig zahlreich sind. Es war darum von Interesse, das Auftreten dieser Dissoziationserscheinung an einem möglichst umfangreichen Material von Salzen zu prüfen.

---

† A. Terenin, ZS. f. Phys. **37**, 120, 1926; **44**, 713, 1927; Naturwiss. **15**, 73, 1927.

†† J. Franck, H. Kuhn und G. Rollefson, ZS. f. Phys. **43**, 155, 1927; J. Franck und H. Kuhn, ebenda **43**, 164, 1927: **44**, 607, 1927.

Die Wahl der Versuchsobjekte ist aber ziemlich beschränkt einerseits durch die geringe Flüchtigkeit der meisten Salze, andererseits durch ihre beträchtliche Dissoziationsarbeit, welche einen Zerfall des Moleküls mit gleichzeitiger Anregung eines der Atome zur Emission bei der kurzwelligsten, noch leicht anwendbaren Strahlung von 1850 Å energetisch unmöglich macht. Schon bei KJ war, infolge seiner im Vergleich mit NaJ kleineren Flüchtigkeit und der ungünstigen Lage der Hauptlinien des K an den Rändern des sichtbaren Spektrums eine Emission dieser Linien bei rotglühendem Behälter nicht zu bemerken. Ähnlich lagen die Verhältnisse beim LiJ, wobei noch die zerstörende Wirkung des Salzes auf die Gefäßwände hinzukam. Nur im Falle des CsJ bekommt man bei einer Temperatur von ungefähr 600°C ($p = 7 \cdot 10^{-2}$ mm*) die Emission des zweiten Dubletts des Cs, welche schon früher von Kondratjew** beobachtet wurde. Da er aber aus seinem Versuch eine zu große Dissoziationswärme des CsJ (91 statt 74 kcal) erhalten hat, so war es von Interesse, festzustellen, ob diese Diskrepanz mit thermochemischen Daten reell ist, d. h. ob die Atome im Falle des CsJ mit größerer kinetischer Energie als bei NaJ auseinander fliegen. Die Leuchterscheinung (blau von Farbe) war jedoch nicht genügend intensiv, um die Grenze der Anregung durch monochromatische Bestrahlung bestimmen zu können. Deshalb wurde der Dampf mit unzerlegtem Licht verschiedener Zusammensetzung angeregt, um nur zu prüfen, ob wirklich die Grenze bei den Al-Linien 1854/62 liegt, wie es von Kondratjew gefunden wurde.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß der Zn-Funke ein viel kräftigeres Leuchten erzeugt als der Al-Funke, der Cd-Funke aber keines. Da als wirksame Wellenlängen des Zn in diesem Gebiet nur die starke Gruppe 2139, 2100, 2063, 2026 Å in Betracht kommt, was durch spektrale Zerlegung nachgeprüft wurde, und da Zn keine kräftige Linie bei 1850 Å hat, so war daraus ersichtlich, daß die Anregung bei einer von diesen Wellenlängen beginnt. Eine weitere Präzisierung der Grenze gibt die Tatsache, daß Cd, welches eine intensive Linie 2144 Å aufweist, bei diesen Verhältnissen kein Leuchten hervorruft. Es ist daraus zu schließen, daß die Anregung zwischen 2144 Å des Cd und 2026 Å des Zn beginnt, und man dürfte nicht sehr weit von der wahren Grenze entfernt sein, wenn

---

* Nach der Formel $\log_{10} \frac{p_{mm}}{760} = \frac{-36\,600}{4{,}57\,T} + 5{,}165$ von H. v. Wartenberg und H. Schulz, ZS. f. Elektrochem. **27**, 568, 1921, berechnet.

** ZS. f. Phys. **39**, 191, 1926.

man für diese das Mittel aus den beiden Wellenlängen, d. h. 2085 ± 59 Å annimmt. In Kilogrammkalorien pro Mol umgerechnet, liefert dies 136 ± 4. Wenn man aus dieser absorbierten Grenzenergie den Energiebetrag der emittierten Cs-Linien 4555/93 gleich 62 kcal abzieht, so erhält man für die Dissoziationswärme des CsJ 74 ± 4 kcal, welche vortrefflich mit dem aus thermochemischen Daten berechneten Wert von 74 ± 6 kcal übereinstimmt*. Es müßten eigentlich für die beiden Linien des Cs-Dubletts zwei getrennte Grenzen auftreten. Das Mitspielen der thermischen Energie macht jedoch die Trennung dieser beiden Grenzen hier aussichtslos; nur wenn die Atomlinien genügend weit voneinander entfernt sind, wie z. B. das erste und das zweite Dublett der Hauptserie, läßt sich eine getrennte Anregung verwirklichen, was von einem von uns an NaJ gezeigt wurde.

Es lag nun nahe, von den Salzen mit demselben Halogen (J) und verschiedenen Metallen (Na, Cs) zu den Salzen mit demselben Metall und verschiedenem Halogen überzugehen. Als solche sind für die Untersuchung TlJ, TlBr, TlCl am besten geeignet. Aus dürftigen thermochemischen Daten läßt sich die Dissoziationsarbeit (D) dieser Verbindungen zu 58 ± 4 (TlJ), 73 ± 3 (TlBr) und 87 ± 3 (TlCl) berechnen. Da die Anregungsenergie (A) des Tl-Atoms, die mit der Emission der Linie 3776 (und zugleich 5351) verknüpft ist, 75 kcal ist, so war der Beginn der Anregung dieser Linien bei einer Frequenz zu erwarten, die $D + A$, d. h. 133 ± 4 für TlJ, 148 ± 3 für TlBr und 162 ± 3 kcal für TlCl, entspricht. In einer früheren Arbeit wurde tatsächlich für TlJ die Grenze der Anregung zu 136 ± 1 kcal bestimmt. Jetzt wurde derselbe Versuch mit TlBr und TlCl angestellt.

In TlBr-Dampf von etwa $2 \cdot 10^{-2}$ mm** Druck ($t = 300°$ C) ließ sich bei Al-Funkenerregung eine intensive Volumenemission der erwähnten Tl-Linien hervorrufen, die bei etwa 2 mm Dampfdruck einen Intensitätsabfall längs dem erregenden Bündel aufweist und bei weiterer Steigerung des Druckes und der Temperatur sich in ein Oberflächenleuchten verwandelt. Die monochromatische Anregung mit spektralzerlegtem Licht der Al- und Sn-Funken hat zu dem Ergebnis geführt, daß nur die Linien 1854/62 des Al und 1900 des Sn wirksam sind, während die etwas langwelligere Al-Linie 1935 keine Emission hervorruft. Dies

* Über die thermochemische Berechnung siehe Anhang.

** Nach der Formel $\log_{10} \frac{p_{mm}}{760} = \frac{-25164}{4{,}571 \cdot T} + 5{,}059$ aus der Arbeit von H. v. Wartenberg und O. Bosse, ZS. f. Elektrochem. **28**, 384, 1922, berechnet.

liefert für die Wellenlänge des Beginns der Anregung 1915 ± 15 Å oder für die Grenzenergie 149 ± 1 kcal, woraus die Dissoziationswärme des Tl Br-Moleküls zu 74 ± 1 kcal (149 — 75) in bester Übereinstimmung mit der thermochemischen Berechnung (73 ± 5) bestimmt wird. Dieselbe Berechnung für Tl Cl ausgeführt, hat, wie oben erwähnt, 87 ± 3 kcal oder 162 ± 3 kcal für den Beginn der Anregung der Tl-Linien ergeben. Dies liegt schon jenseits der kürzesten bei der Arbeit in Luft noch zugänglichen Wellenlänge von 1850 Å (= 153 kcal). Es war deshalb kein Leuchten bei verschiedenster Anregung zu erwarten und dies hat sich tatsächlich bestätigt: Bei Bestrahlung mit Licht von Al-, Zn-, Cd-, Fe-, Cu-, Ni-Funken und Veränderung des Tl Cl-Druckes von 10^{-5} bis 9 mm* (150 bis 515° C) war keine Spur von sichtbarem Leuchten zu beobachten.

In der folgenden Tabelle sind alle bisher nach dieser Methode gewonnenen Daten zusammengestellt. Cu J wird weiter ausführlich behandelt werden. $h\nu_0$ bedeutet die in Kilogrammkalorien pro Mol umgerechnete Energie der Grenzfrequenz der Anregung, $h\nu_M$ die der angeregten Stufe des Metallatoms. Die Differenz dieser Werte, d. h. der Energieanteil, welcher bei diesem Prozeß anders wie zur Emission verbraucht wird, ist weiter mit der thermochemischen Dissoziationswärme D des Moleküls zu vergleichen. Die letzte ist schon auf den absoluten Nullpunkt reduziert (Berechnungen siehe Anhang).

Salz	$h\nu_0$	$h\nu_M$	$h\nu_0 - h\nu_M$	D
Na J	116 ± 2	48	68 ± 2	69 ± 2
	153	86	67	
Cs J	136 ± 4	62	74 ± 4	74 ± 5
Tl J	136 ± 1	75	61 ± 1	58 ± 4
Tl Br	149 ± 1	75	74 ± 1	73 ± 3
Tl Cl	> 153	75	> 78	87 ± 3
Cu J	131 ± 1	87	44 ± 1	47 Ag J

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen durchaus befriedigend. Die Unbestimmtheit in den $h\nu_0$ rührt daher, daß nur starke, ziemlich weit voneinander entfernte Funkenlinien angewendet wurden. Die Benutzung einer Lichtquelle mit größerer Liniendichte (z. B. eines Fe-Funkens oder -Bogens) oder sogar einer spektral zerlegten kontinuierlichen Lichtquelle und der photographischen Methode der Beobachtung kann die Genauigkeit sehr erhöhen. Dabei ist zu be-

* Aus der Temperatur nach der Formel $\log_{10} \frac{p_{mm}}{760} = \frac{-25108}{4{,}571 \cdot T} + 5{,}093$ von H. v. Wartenberg und O. Bosse, l. c., berechnet.

merken, daß die Grenzfrequenz, bei welcher die Anregung beginnt, d. h. bei der die Emission der Atomlinie eben bemerkbar wird, tatsächlich eine ganz bestimmte ist und durch Drucksteigerung und Intensitätszunahme der Erscheinung nicht verschoben wird†. Jenseits dieser Grenzfrequenz zeigt die Absorption eine deutliche Abhängigkeit von der Wellenlänge, da nahezu gleich starke anregende Linien eine der Intensität nach verschiedene Fluoreszenz hervorrufen. Aus der Aufnahme für TlJ† ist z. B. zu entnehmen, daß die Anregung in einer Entfernung von etwa 50 Å von der Grenzwellenlänge zu einem Maximum ansteigt. Für die genaue Feststellung dieser Anregungsfunktion und zudem der Lage der Grenze sind Messungen des Verlaufs des Absorptionskoeffizienten in diesem Gebiet notwendig††.

Die Unsicherheit der thermochemischen Berechnung, die aus der Tabelle zu entnehmen ist, gestattet aber zurzeit keinen Schluß auf den Energiebetrag, der in kinetische Energie der auseinanderfliegenden Teile des Moleküls übergeht. Aus der guten Übereinstimmung der Werte in der Tabelle und der Tatsache, daß das Maximum der Anregungsfunktion nicht weit von der Grenze liegt, folgt jedoch, daß dieser Energiebetrag nicht allzu groß und jedenfalls nicht so groß ist, wie im Falle der Dissoziation des Cl_2-Moleküls†††.

Es war von Interesse die gewonnenen Zahlen für die Dissoziationswärmen durch weitere spektroskopische Erfahrung zu prüfen, und zwar den Dissoziationsvorgang $M^* + X$ in Zusammenhang mit dem Spektrum des unzerlegten Moleküls zu bringen. Ein solches wurde aber für alle von uns bisher untersuchten binären Salze nicht beobachtet. Nur für AgCl, AgBr, AgJ haben Franck und Kuhn unlängst Bandenspektra in Absorption und Fluoreszenz beobachtet und analysiert††††. Sie haben

---

† A. Terenin, ZS. f. Phys. **44**, 713, 1927.

†† Wie es z. B. von E. Warburg, Sitzungsber. d. Preuss. Akad. d. Wiss. 1918, S. 300, Fig. 2, für HBr und HJ ausgeführt wurde: die Extrapolation der in der Figur wiedergegebenen Geraden die den Gang des Absorptionskoeffizienten mit der Wellenlänge darstellen, ergibt für den Beginn der Absorption für HBr bzw. HJ 2570 Å (= 110 kcal) bzw. 2910 Å (= 98 kcal), welche Zahlen als die zuverlässigsten gelten dürfen.

††† H. Kuhn, ZS. f. Phys. **39**, 77, 1926. Für Cl_2 macht der in kinetische Energie übergehende Anteil rund 30% der durch das Molekül absorbierten Energie aus, während er beim TlJ (und dem Zerfall $Tl^* + J$) höchstens 3% erreicht. Diese Zahlen gelten für das Maximum der Absorption, d. h. für den wahrscheinlichsten Vorgang. Die Änderung der Stärke der Molekülbindung beim Elektronensprung ist jedoch beim TlJ überhaupt größer als bei Cl_2 (siehe weiter unten).

†††† J. Franck und H. Kuhn, ZS. f. Phys. **43**, 164, 1927; **44**, 607, 1927.

auch das Auftreten von kontinuierlichen Gebieten in Absorption festgestellt und sie dem Dissoziationsvorgang $Ag + X'$ zugeschrieben. (X' bedeutet das Halogenatom im metastabilen Zustande $2\,^2P_1$.) Über den Zerfall $Ag^* + X$ mit Emission des Ag-Dubletts 3381/83 wird in ihrer Arbeit nichts erwähnt, obwohl dieser Prozeß wohl angeregt werden konnte. Es ist noch anzuführen, daß von Ritschl die Absorptionsspektra der Cu-Halogenide† und von Walters und Barratt†† die der Ca-, Sr-, Ba-Halogenide aufgenommen worden sind. Es fehlen jedoch in diesen Arbeiten Angaben über das Auftreten von kontinuierlichen Absorptionen oder etwaigen Konvergenzstellen, die eine Zuordnung der verschiedenen Dissoziationsmöglichkeiten zu den Vorgängen im unzerlegten Molekül ermöglichen würden.

Obwohl bei den ersten Versuchen kein Bandenspektrum des TlJ-Moleküls beobachtet wurde, ist es uns nun gelungen, ein solches in genügender Stärke in Absorption und Fluoreszenz zu erzeugen. Der Grund hierfür war hauptsächlich der, daß die früher gebrauchte Lichtquelle (Funke) keine große Intensität in dem Gebiet dieses Spektrums hatte. Das Anzeichen eines Bandenspektrums bei etwa 4000 Å war auch schon damals in einer Absorptionsaufnahme mit einer 2,5 cm langen Schicht von dichtem TlJ-Dampf zu erkennen. Jetzt wurden die Absorptionsaufnahmen mit einer 30 cm langen Schicht wiederholt. Aus Fig. 1a ist dieses Absorptionsspektrum, das aus einer Folge breiter, anscheinend kontinuierlicher Banden besteht, abgebildet. Auch das kontinuierliche Gebiet bei kürzeren Wellenlängen löst sich bei kleinerer Dichte in solche Banden auf. Durch Bestrahlung des TlJ-Dampfes von 6 mm Druck ($t = 500^0$ C) mit dem unzerlegten Licht eines Fe-Bogens läßt sich in demselben Spektralgebiet eine blaue Bandenfluoreszenz erregen (Fig. 1b)†††. Es ist dabei auch die grüne, für die Dissoziation $Tl^* + X$ charakteristische Fluoreszenz vorhanden, sie dringt aber bei diesem hohen Druck nicht tief in den Dampf hinein und läßt sich nur als Oberflächenleuchten beobachten. Die blaue Fluoreszenz dagegen erscheint als scharf begrenztes Bündel ohne merklichen Intensitätsabfall

---

† ZS. f. Phys. **42**, 172, 1927. Diese Absorptionsspektra scheinen mit den Emissionsspektren der Cu-Salze, die von Mulliken, Phys. Rev. **26**, 1, 1925, im aktiven Stickstoff erzeugt wurden, nicht identisch zu sein. Vielleicht entsprechen die letzten einer höheren Stufe der Anregung.

†† Proc. Roy. Soc. **118**, 120, 1928.

††† Das erste Erscheinen dieser Fluoreszenz ist schon bei 10^{-4} mm Dampfdruck ($t = 190^0$ C) zu bemerken.

längs der ganzen Strecke von etwa 5 cm. Das Einschieben in den Strahlengang des erregenden Lichtes einer Gelatinefolie löscht das grüne Leuchten vollständig aus, während die blaue Bandenfluoreszenz unverändert bleibt. Bei genauer Betrachtung der Fig. 1 b ist zu ersehen, daß viele der Linien mit starken Eisenlinien des erregenden Bogens zusammenfallen und offenbar Nullinien von Resonanzzügen bilden. Zur Entwirrung dieses Spektrums war es notwendig, die Anregung mit einzelnen besonders starken Linien vorzunehmen. Als Lichtquelle wurde zunächst ein Kohlebogen mit vertikalen Elektroden verwendet, deren

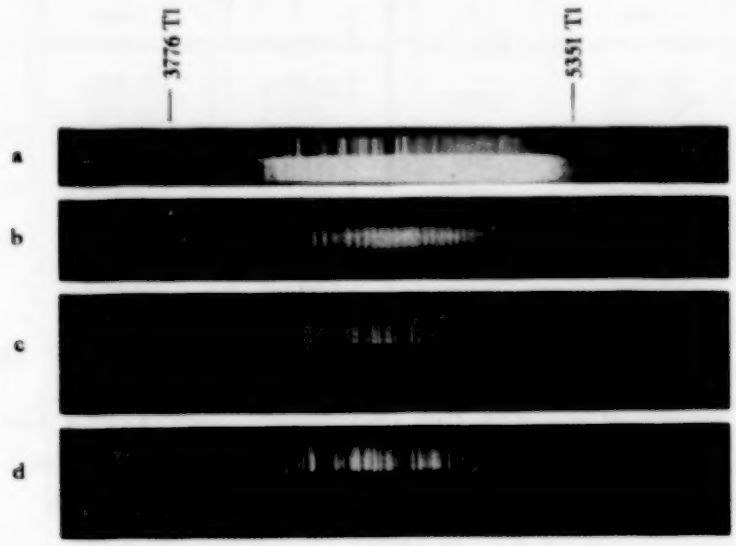


Fig. 1.
Absorptions- und Fluoreszenz-Spektra des TlJ.
(In allen Aufnahmen ist das obere Spektrum das Eisen-Vergleichsspektrum.)

untere einen metallischen Kern enthielt. Mit Zn ließen sich einfachere Linienzüge in Fluoreszenz erzeugen (Fig. 1 c). Es sind jedoch dabei nicht die Zn-Linien wirksam, sondern bemerkenswerterweise die intensiven Linien der Cyanbanden (3884, 3872 Å u. a.), die in diesem Bogen besonders stark vertreten waren*. Andere Bogen gaben auch eine im allgemeinen wenig intensive Fluoreszenz. Z. B. regt die Linie 4047 Å einer stark belasteten Hg-Lampe einen schwachen Resonanzlinienzug an. Im Pb-Bogen wirkte nur die 4062 Å-Linie, weshalb der von ihm erzeugte

* Die Anregung mit Linien eines Bandenspektrums hat den Vorteil einer dichten Lagerung von intensiven Linien auf einem ausgedehnten Spektralbereich: die Intensität der Emission ist viel größer, als bei Erregung mit einem ausgesonderten Teil des kontinuierlichen Spektrums; auch die Entwirrung des Fluoreszenzspektrums manchmal leichter auszuführen (vgl. Tabelle 2).

Resonanzlinienzug besonders einfach war (Fig. 1d). In der Tabelle 1 sind die einzelnen Glieder der durch diese Linie erzeugten Resonanzserie angeführt. Die Linien wurden bis auf 0,5 Å genau gemessen; höher ließ sich die Genauigkeit auf dem verwendeten kleinen lichtstarken Glasspektrographen überhaupt nicht treiben. Daneben sind die auf Vakuum

Tabelle 1.

Resonanzserie, durch die Pb 4062,3 Å-Linie angeregt.

λ	$\nu_{vak.}$	ω	λ	$\nu_{vak.}$	ω
3966,2	25 206		4182,9	23 900	147
3990,4	25 053	153	4208,5	23 755	145
4014,7	24 901	152	4234,4	23 610	145
4038,4	24 755	146	4259,3	23 471	139
4062,3	**24 610**	(139)	4283,4	23 339	132
4084,1	24 478	(139)	4309,5	23 198	142
4107,4	24 339	139	4335,4	23 059	139
4133,1	24 188	151	4361,2	22 923	136
4157,4	24 047	141	4387,5	22 786	137

reduzierten Wellenzahlen und die Differenzen angegeben. Die Wellenzahlen, welche bei Cyanerregung gewonnen wurden, sind mit Bildung von Längs- und Querdifferenzen in die Tabelle 2 eingeordnet.

Man sieht zunächst, daß im Spektrum zwei grundsätzlich verschiedene Differenzen $\omega \sim 150\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $\omega' \sim 30\,\mathrm{cm}^{-1}$ auftreten. Sie sind offenbar die Schwingungsquanten des normalen bzw. des angeregten Elektronenzustands des Moleküls. Es ist uns gelungen, etwa 30 Quanten der ersten Art und 6 der zweiten auszusondern. Innerhalb der Genauigkeit der Messung von ungefähr $3\,\mathrm{cm}^{-1}$-Einheiten stimmen die Differenzen, die aus verschiedenen Resonanzserien bei Cyananregung gewonnen wurden, genügend gut überein. Es wurden endgültig Mittelwerte davon genommen *. Was die Numerierung nach den Schwingungsquantenzahlen betrifft, so wurde sie von uns nicht vorgenommen, da die Annahme,

* Dieses Verfahren ist hier dadurch berechtigt, daß kein Anspruch auf große Genauigkeit gemacht wird. In dieser Arbeit wurde nicht so sehr auf die vollständige Analyse des TlJ-Spektrums, als vielmehr auf die Schätzung der Energiewerte, die bei verschiedenen Dissoziationsvorgängen verbraucht werden, Wert gelegt. Die Aufgabe, ein genaues Niveauschema des TlJ und anderer Tl-Halogenide auf Grund von Absorptions- und Emissionsmessungen aufzustellen, ist inzwischen von einem von uns in Angriff genommen.

daß die größte Differenz gleich 153 cm^{-1} das erste Schwingungsquant bedeutet, sicher nicht zutrifft*.

Tabelle 2. Resonanzserien bei Anregung mit Cyanbanden.

21 769		—		—		—		—		—
138										
21 907		—		—		—		—		—
138										
—		—		22 106	*25*	22 131	*27*	22 158		—
138				*139*		*141*		*138*		
—		—		22 245	*27*	22 272	*24*	22 296		—
138				*137*		*138*		*139*		
22 320		—		—		—		—		—
141				*137*		*138*		*139*		
22 461		—		—		—		—		—
140				*137*		*138*		*139*		
22 601	*30*	22 631	*26*	22 657	*28*	—	*28*	22 712		—
143		*137*		*141*		*138*		*141*		
22 744	*24*	22 768	*30*	22 798	*27*	22 825		—		—
137		*140*		*142*		*140*		*141*		
22 881	*27*	22 908	*32*	22 940	*25*	22 965	*29*	22 994		—
136		*140*		*138*		*133*		*133*		
24 017		—		—		—		—		—
142		*140*		*138*		*133*		*133*		
23 159	*24*	—	*24*	—	*24*	23 231		—		—
132		*140*		*138*		*134*		*133*		
—		23 328	*26*	23 354		—		—		—
132		*128*		*137*		*134*		*133*		
—		—		—		23 499	*27*	23 526		—
132		*128*		*137*		*141*		*143*		
23 554	*29*	23 583		—		—		—		—
145		*138*		*137*		*141*		*143*		
23 699	*22*	23 721		—		—		—		—
143		*145*		*137*		*141*		*143*		
—		23 866	*29*	23 895	*27*	23 922		—		—
143		*145*		*147*		*150*		*143*		
—		—		—		24 072	*28*	24 100		—
143		*145*		*147*		*142*		*142*		
24 129	*28*	—	*28*	—	*28*	24 214	*28*	24 242		—
142		*145*		*147*		*145*		*147*		
24 271	*29*	24 300		—		—		—		—
149		*146*		*147*		*145*		*147*		
24 420	*26*	24 446	*30*	24 476	*27*	24 503		—		—
145		*145*		*145*		*148*		*147*		
—		—		24 621	*30*	24 651	*32*	24 683		—
145		*145*		*144*		*145*		*141*		
24 709	*29*	—	*29*	—	*29*	24 796	*28*	24 824		—
146		*145*		*144*		*145*		*147*		
24 855	*30*	24 885		—		—		—		—
147		*145*		*144*		*145*		*147*		
25 002	*28*	25 030	*28*	25 058	*27*	25 085		—		—
153		*151*		*148*		*151*		*147*		
25 155	*26*	25 181	*25*	25 206	*30*	25 236	*30*	25 266		—

* Aus später zu erläuternden Gründen ist sie etwa das siebente Quant von dem normalen schwingungslosen Zustand des Moleküls aus gerechnet.

Tabelle 2. (Fortsetzung.)

25 155	*26*	25 181	*25*	25 206	*30*	25 236	*30*	25 266		—	
154		*152*		*158*		*149*		*147*			
—		—		—		25 385	*28*	25 413	*27*	25 440	
154		*152*		*158*						*153*	
—		25 485		—		—		—		25 593	
154				*158*						*148*	
—		—		25 679		—		—		25 741	
154				*146*							
25 773	*26*	—	*26*	25 825		—		—		—	
152				*153*							
—		—		25 978		—		—		—	
152				*152*							
26 077	*27*	—	*27*	26 130		—		—		—	

Es war in diesem Zusammenhang von Interesse, die ungefähre Größe des Schwingungsquants ω nach der Gesetzmäßigkeit zu bestimmen, die zuerst von Rosen* ausgesprochen wurde, nämlich daß, wenn Z_1 und Z_2 die Ordnungszahlen der Atome des Moleküls sind, gilt:

$$\omega^2 Z_1 Z_2 \sim \text{Konst.}$$

Für Ag-Halogenide erhält man aus den Daten von Franck und Kuhn für die Konstante rund $10 \cdot 10^7$; es ist nämlich:

Ag J	$(205)^2 \cdot 47 \cdot 53$	$= 10{,}5 \cdot 10^7$
Ag Br	$(245)^2 \cdot 47 \cdot 35$	$= 9{,}9$
Ag Cl	$(340)^2 \cdot 47 \cdot 17$	$= 9{,}3$
	Mittel	$= 9{,}9 \cdot 10^7$

Benutzt man zur Abschätzung der Schwingungsquanten des Tl J dieselbe Konstante**, so erhält man $\omega_{\text{Tl J}} \sim \sqrt{\frac{10 \cdot 10^7}{81 \cdot 53}} = 152{,}5\,\text{cm}^{-1}$ in Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert von $153\,\text{cm}^{-1}$***.

Die 30 Schwingungsquanten ω des normalen Zustandes des Tl J zeigen mit wachsender Quantenzahl n eine deutliche Abnahme, die innerhalb der Beobachtungsfehler linear verläuft, wie es aus der Tabelle 3 zu ersehen ist. Sie können durch die Formel $\omega_n = 152{,}5 - 0{,}60\,n$ dargestellt werden. Tabelle 3 zeigt, wie weit die beobachteten Werte durch

* Naturwiss. **14**, 978, 1926; ZS. f. Phys. **43**, 69, 1927.

** Für Cu-Halogenidsalze hat die Konstante den folgenden Wert:

Cu Cl	$(415)^2 \cdot 29 \cdot 17$	$= 8{,}5 \cdot 10^7$
Cu Br	$(314)^2 \cdot 29 \cdot 35$	$= 10{,}0$
Cu J	$(264)^4 \cdot 29 \cdot 53$	$= 10{,}7$

Vgl. R. Mecke, ZS. f. Phys. **42**, 413, 1927.

*** Auf dieselbe Weise lassen sich die Schwingungsquanten für Tl Br und Tl Cl zu $191\,\text{cm}^{-1}$ bzw. $269\,\text{cm}^{-1}$ berechnen.

Tabelle 3. Schwingungsquanten des normalen Zustandes.

n	$\omega_{beob.}$	$\omega_{ber.}$	$\Delta\omega$	n	$\omega_{beob.}$	$\omega_{ber.}$	$\Delta\omega$
0	152	152	0	15	142	143	− 1
1	153	152	+ 1	16	141	143	− 2
2	150	151	− 1	17	136	142	− 6
3	153	151	+ 2	18	133	142	− 9
4	154	150	+ 4	19	135	141	− 6
5	152	149	+ 3	20	137	140	− 3
6	150	149	+ 1	21	136	140	− 4
7	146	148	− 2	22	140	139	+ 1
8	145	148	− 3	23	140	139	+ 1
9	144	147	− 3	24	138	138	0
10	146	146	0	25	138	137	+ 1
11	147	146	+ 1	26	138	137	+ 1
12	145	145	0	27	139	136	+ 3
13	144	145	− 1	28	138	136	+ 2
14	145	144	+ 1	29	138	135	+ 3

diese Formel wiedergegeben werden. Der Umstand, daß, aus weiter ausführlich zu besprechenden Gründen, TlJ eine Atomverbindung ist, läßt die Extrapolation dieser Geraden zu einer Konvergenzstelle $\omega_n = 0$ zu. Die graphische Integration dieser Kurve gibt in bekannter Weise* für den maximalen Energieinhalt, der vom normalen TlJ in Schwingungen aufgespeichert werden kann, einen Wert, der zwischen 17 970 cm^{-1} und 20 760 cm^{-1} oder 51 bzw. 59 kcal pro Mol liegt; im Mittel also 55 kcal, was genügend gut mit der aus thermochemischen Daten berechneten Dissoziationsarbeit D gleich 58 ± 4 kcal zusammenfällt. Die Zulässigkeit der vorgenommenen Extrapolation ist damit bewiesen. Es ist jedoch zu beachten, daß dabei die größte Differenz $\omega = 153\ cm^{-1}$ willkürlich als erstes Schwingungsquant angenommen wurde. Tatsächlich liegt der normale schwingungslose Zustand des Moleküls noch tiefer**, wodurch der durch Integration ermittelte Wert etwas erhöht werden muß. Jedes hinzuaddierte Schwingungsquant ω von der Größenordnung 153 cm^{-1} würde die berechnete Dissoziationswärme D um je 0,4 kcal erhöhen und damit zu noch besserer Übereinstimmung mit dem thermochemischen Wert (und der aus dem Fluoreszenzversuch ermittelten Zahl 61 ± 1 kcal) führen. Durch lineare Extrapolation der Formel nach größeren Werten von ω kann die Größe jedes von den hinzuaddierten Schwingungsquanten

* Siehe den zusammenfassenden Bericht von H. Sponer, Naturwiss. **6**, 75, 1927.

** Was z. B. aus dem Absorptionsspektrum zu entnehmen ist: die Absorption setzt ein bei einer kürzeren Wellenlänge als die kurzwelligste antistokessche Linie und breitet sich mit steigendem Dampfdruck auch nach kürzeren Wellenlängen hin aus.

mit genügender Annäherung bestimmt werden. Zur vollständigen Übereinstimmung mit der thermochemischen Zahl ($D = 58$) müßten noch 7 Quanten angenommen werden, von denen das größte, das somit das erste Schwingungsquant vorstellen dürfte, den Wert $157\,\mathrm{cm}^{-1}$ hat.

Für die Schwingungsquanten des angeregten Zustandes des Moleküls ($\omega' \sim 28$) ist der relative Fehler zu groß, um eine Konvergenzstelle feststellen zu können. Die beträchtliche Auflockerung der Bindung beim Elektronensprung, die aus dem großen Unterschied von ω und ω' zu ersehen ist, läßt keinen Zweifel zu, daß auch die ω' gegen eine Grenze konvergieren und daß der energetische Abstand dieser Stelle von dem schwingungslosen ($n' = 0$) Zustand des angeregten Moleküls, d. h. die Dissoziationsarbeit D' des angeregten Moleküls, viel kleiner als D sein muß*. Auf Grund der Erfahrung, daß diese Dissoziationsarbeiten sich ungefähr wie die Konstanten der quasielastischen Bindung des Moleküls in beiden Zuständen, d. h. wie $\omega'^2 : \omega^2$, verhalten, kann man D' zu 2 kcal $\left[D' = \left(\frac{28}{157}\right)^2 \cdot 58\right]$ abschätzen. In diesem geringen Bereich sind alle Schwingungsniveaus des angeregten Moleküls zusammengedrängt. Wir begehen deshalb keinen großen Fehler, wenn wir den Elektronensprung im Molekül (d. h. den energetischen Abstand der Schwingungsniveaus $n = 0$, $n' = 0$) der Frequenz derjenigen Linie in den Resonanzzügen, die dem Übergang zwischen den untersten festgestellten Schwingungsniveaus der beiden Molekülzustände entspricht, gleichsetzen. Wir erhalten somit für den reinen Elektronensprung $26077\,\mathrm{cm}^{-1}$ oder 74 kcal. In Wirklichkeit ist diese Größe durch die unbestimmt gelassene Zahl der tiefer gelegenen Schwingungsquanten, wie auch D, um etwa 3 kcal zu erhöhen.

Die gewonnenen Daten gestatten, das Niveauschema des TlJ in groben Umrissen aufzubauen (Fig. 2). Da die Dissoziation Tl + J der unteren Konvergenzstelle entspricht und der Zerfall Tl* + J bei einem viel höheren Energiewert ausgelöst wird, so muß die obere Konvergenzstelle dem Zerfall Tl + J' oder Tl' + J, wo J' und Tl' die Atome im metastabilen Zustand $2\,^2P_1$ bzw. $2\,^2P_2$ darstellen, zugeschrieben werden. Die Energiestufe $|2\,^2P_2 - 2\,^2P_1|$ ist nämlich im J- und Tl-Atom fast

* Die Auflockerung ist in diesem Falle noch größer als im bekannten Falle des Cl_2-Moleküls, sie ist nämlich für TlJ gleich $\frac{157^2 - 28^2}{157^2} = 0{,}97$, während man für Cl_2 bekommt $\frac{565^2 - 180^2}{565^2} = 0{,}90$.

genau dieselbe: 21,6 (J) bzw. 22,2 kcal (Tl). Deshalb läßt sich bei der kleinen Genauigkeit der angeführten Daten nicht entscheiden, welcher Vorgang tatsächlich eintritt. Darüber werden nur Versuche mit TlBr und TlCl Auskunft geben.

Aus der Beziehung

$$D + E_A = D' + E_M,$$

wo D die aus dem Schema zu entnehmende Dissoziationswärme von TlJ gleich 55 kcal ist, E_A die Anregungsenergie des Atoms, hier also die $|2\,^2P_2 - 2\,^2P_1|$-Energiestufe des J- oder Tl-Atoms gleich 22 kcal darstellt und D' die Dissoziationswärme des angeregten Moleküls gleich 2 kcal ist, erhalten wir für E_M den Elektronensprung im Molekül 75 kcal in genügender Übereinstimmung mit dem soeben angeführen Wert von 74 kcal.

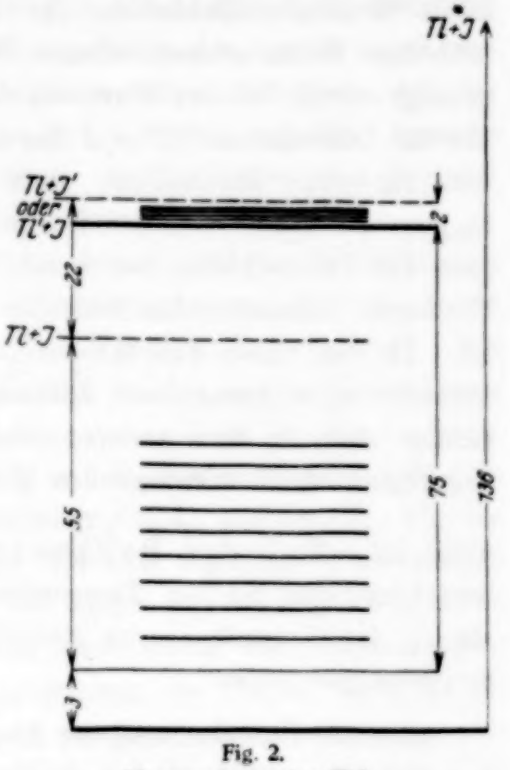


Fig. 2.
Niveauschema des TlJ.
(Die Zahlen sind in kcal pro Mol angegeben.)

Es bleibt noch den Dissoziationsvorgang Tl* + J (= 136 kcal) in dieses Schema einzuordnen.

Die starke Änderung der Bindung beim Elektronensprung im TlJ-Molekül führt hier im Sinne der bekannten Franckschen Überlegungen† zum Schluß, daß es nur die normalen schwingungslosen Moleküle sind, die in einem primären Akt in Tl* + J zerfallen können, während für das beobachtete Bandenspektrum thermisch hoch angeregte schwingende Moleküle verantwortlich sind. Diese Vorstellung läßt sich hier durch die verschiedene Absorptionsfähigkeit des TlJ-Dampfes gegenüber der kurzwelligen, die Dissoziation Tl* + J hervorrufenden Strahlung einerseits und der langwelligen, die Bandenemission anregenden Strahlung andererseits stützen. Es wurde nämlich erwähnt, daß, während bei der Bandenemission kein deutlicher Intensitätsabfall längs dem Fluoreszenzbündel zu bemerken ist, die für die Dissoziation charakteristische Atomemission hauptsächlich als Oberflächenleuchten an der Eintrittsstelle des

† Vgl. auch E. Condon, Phys. Rev. **28**, 1182, 1926.

Lichtes erscheint. Die Atomemission überwiegt immer an Intensität: die Tl-Linien 3776 und 5351 sind stets in den Aufnahmen vorhanden (siehe Fig. 1). Dies ist nicht dem Reichtum der benutzten Lichtquellen an kurzwelligen Strahlen zuzuschreiben, da die gebrauchten Bogen in dem in Frage kommenden Spektralgebiet weniger intensiv sind. Wir haben somit den auffallenden Unterschied der beiden Vorgänge bezüglich der Absorption (und Emission) anders zu erklären. Es ist kein Grund vorhanden, dem molekularen Absorptionskoeffizienten, d. h. den elementaren Wahrscheinlichkeiten der beiden Vorgänge grundsätzlich verschiedene Werte zuzuschreiben. Wie nämlich von einem von uns früher gezeigt wurde, ist der Wert des Absorptionskoeffizienten der Strahlung, die die Dissoziation $Tl^* + J$ hervorruft, von derselben Größenordnung, wie für eine Bandenlinie eines Molekülspektrums; es ist nämlich $k_{TlJ} = 10^{-1}\,[cm^{-1}]$ (1 mm Dampfdruck). Die einzige Deutungsmöglichkeit des Unterschiedes ist somit die, daß die Zahl der an den beiden Prozessen teilnehmenden Moleküle pro Volumeneinheit sehr verschieden ist. In dem einen Fall (Dissoziation $Tl^* + J$) sind es die Moleküle im normalen schwingungslosen Zustand, die in überwiegender Mehrzahl vorhanden sind, in dem anderen (Molekülanregung) sind es die thermisch angeregten stark schwingenden Moleküle, deren Anzahl verhältnismäßig klein ist. Nach dem Boltzmannschen Gesetze $e^{-\frac{E}{kT}}$ läßt sich leicht berechnen, daß bei der Temperatur des Versuches (800° abs.) weniger als $^1/_{10}$ der Gesamtzahl der Moleküle mehr als sieben Quanten Schwingungsenergie hatten.

In einer Untersuchung der Absorption von Tl-Halogeniddämpfen, die inzwischen von K. Butkow angefangen ist, wurde im dichten TlJ-Dampf außer dem erwähnten Bandenspektrum ein kontinuierliches Gebiet der Absorption aufgefunden, dessen Maximum bei etwa 3025 Å (94 kcal) liegt und dessen mit Druck und Temperatur verschiebbare langwellige Grenze bei einer Frequenz, die der Dissoziation in $Tl + J'$ (oder $Tl' + J$) entspricht, zu liegen scheint. Bei Steigerung der Temperatur (und zugleich des Dampfdruckes) von 480 bis 550° C rückt die Wellenlänge des ungefähren Anfanges der Absorption von 3200 Å (88 kcal) nach 3500 Å (81 kcal), während der Vorgang $Tl + J'$ (oder $Tl' + J$), wie erwähnt, $58 + 22 = 80$ kcal benötigt. Die entfernte Lage des Maximums der kontinuierlichen Absorption von der entsprechenden Konvergenzstelle ist mit der starken Auflockerung der Bindung beim Elektronensprung im Einklang (etwa 15 % der absorbierten Energie werden dabei in kinetische

Energie verwandelt). Diese Absorption erscheint aber bei einer höheren Temperatur (und Dampfdruck), als die Bandenabsorption. Es wäre daraus zu schließen, daß der Ausgangszustand nicht der normale schwingungslose Zustand des Moleküls ist oder daß die Wahrscheinlichkeit dieses Prozesses klein ist. Diese Frage wird sich nur bei zahlenmäßiger Abschätzung der betreffenden Absorptionskoeffizienten entscheiden lassen.

Die Zusammenstellung der angeführten Tatsachen, nämlich daß erstens die Konvergenzstelle der Schwingungsquanten des normalen Zustandes dem Zerfall in Atome und nicht in Ionen entspricht, zweitens, daß das langwelligere Gebiet der kontinuierlichen Absorption durch den Zerfall in $Tl + J'$ (oder $Tl' + J$) zu erklären ist, und drittens, daß der Elektronensprung im Molekül TlJ ($= 75 + 3$ kcal) ungefähr derselbe wie im Tl-Atom ($= 75{,}3$ kcal) ist, führt, den Ansichten von Franck folgend, zum Schluß, daß auch TlJ eine Atomverbindung ist.

In derselben Absicht, das Spektrum des unzerlegten Moleküls mit verschiedenen Dissoziationsvorgängen in Zusammenhang zu bringen, haben wir auch die Kupferhalogenide, nämlich CuJ und CuCl untersucht. Die Cupro- (CuX) und die Cupri-Salze ($CuCl_2$) zeigten keinen wesentlichen Unterschied, was auf die gleiche Zusammensetzung ihrer Dämpfe hinweist. Nach den Angaben von v. Wartenberg und Bosse bestehen die Dämpfe dieser Salze aus polymerisierten Molekülen Cu_2J_2 und Cu_2Cl_2, die bei hoher Temperatur teilweise in einfache Moleküle zerfallen. CuJ scheint dabei nicht sehr stabil zu sein, da bei langer Erwärmung bis zu etwa 700° C sich auf der Quarzwandung ein Niederschlag aus reinem Kupfer bildete; vielleicht ist aber die Verunreinigung des Salzes durch metallisches Kupfer dafür verantwortlich zu machen. Bei Bestrahlung mit Licht von Al, Zn, Cd, Fe, Cu, Mo ließ sich in diesen Dämpfen eine schwache sichtbare Fluoreszenz anregen, die im Falle des CuJ eine grüne und im Falle des CuCl eine blaue Färbung hatte. Bei CuCl erscheint sie bei etwa 400° C, wird mit steigender Temperatur intensiver, läßt sich aber bequem nur bis etwa 540° C ($p = 2$ mm) beobachten, da von dieser Temperatur an die glühende Wandung des Behälters störend auf die Beobachtung dieser schwachen Leuchterscheinung wirkt. Die Spektralaufnahme hat zum Schluß geführt, daß es sich hier um eine anscheinend kontinuierliche Emission im Gebiet 4450 bis 4350 Å handelt. Ähnlich benimmt sich die grüne Fluoreszenz des CuJ-Dampfes, die noch schwächer ist (erscheint bei etwa 500° C) und in der Gegend von 4800 bis 5400 Å liegt.

In beiden Fällen wird die sichtbare Fluoreszenz durch Einschieben in den Gang der erregenden Strahlung einer Gelatinefolie vollständig

ausgelöscht. Das beweist, daß die wirksamen Wellenlängen nicht im Sichtbaren liegen, sondern kürzer als etwa 2450 Å sind. Eine ungefähre Grenze der Anregung ließ sich daraus bestimmen, daß der Cd-Funke ein verschwindendes und der Zn-Funke das intensivste Leuchten erregt. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Salzen konnte wegen der Grobheit des Verfahrens und der Schwäche der Erscheinung nicht festgestellt werden. Es ist daraus (wie im Falle des CsJ) zu schließen, daß in beiden Fällen die Anregung bei etwa 2085 Å (= 136,5 kcal) beginnt. Die geringe Intensität des Leuchtens macht jedoch diese Angabe nicht ganz sicher und man würde sogar geneigt sein, dieses Leuchten, ungeachtet dessen, daß es in demselben Gebiet, wie die Cu-Halogenidbanden † auftritt, etwaigen Verunreinigungen oder fremden Stoffen zuzuschreiben.

Eine viel intensivere, im CuJ bei Bestrahlung des Dampfes mit Funkenlicht beobachtete Erscheinung war die Emission des Cu-Dubletts 3247/74. Sie erscheint bei etwa 400° C, d. h. bei einer geringeren Dampfdichte als die sichtbare Fluoreszenz und ist viel intensiver als diese. Durch monochromatische Anregung mit einem Zn/Cd-Funken und photographische Aufnahme der Fluoreszenzbündel wurde festgestellt, daß der Anfang der Anregung des Cu-Dubletts bei 2170 ± 25 Å (131 ± 1 kcal) liegt. Wenn wir diese Emission der optischen Dissoziation der CuJ-Moleküle, welche infolge der thermischen Dissoziation vorhanden sind, zuschreiben — d. h. durch den Vorgang $CuJ + h\nu = Cu^* + J$ erklären —, so erhalten wir in üblicher Weise 44 ± 1 kcal (131 — 87) für die Dissoziationswärme des CuJ-Moleküls. Thermochemische Anhaltspunkte zur Prüfung dieser Auffassung fehlen jedoch. Jedenfalls ist die Dissoziationswärme des analog gebauten AgJ gleich 47 kcal, was genügend befriedigend erscheint. Aus thermochemischen Daten können wir die Dissoziationswärme für die Kupfersalze nicht entnehmen, weil normalerweise die Moleküle im Dampf polymerisiert (Cu_2J_2) auftreten. Mit Hilfe eines thermodynamischen Kreisprozesses können wir deshalb nur die Arbeit der vollständigen Auflösung des Cu_2J_2 in Atome berechnen, welche aus der Arbeit $D_{Cu_2J_2}$ der Zerlegung von Cu_2J_2 in $CuJ + CuJ$ und der doppelt genommenen Arbeit D_{CuJ} (der Dissoziationswärme des CuJ) zusammengesetzt ist. Bei einem solchen Kreisprozeß wird aber nur diese zusammengesetzte Größe durch die Gleichung

$$\tfrac{1}{2} D_{Cu_2J_2} + D_{CuJ} = -S_{Cu_2J_2} + Q_{CuJ} + S_{Cu} + \tfrac{1}{2} D_{J_2}$$

† R. Ritschl, ZS. f. Phys., l. c.

mit experimentellen Daten verknüpft. (Bezeichnungen und Berechnung siehe Anhang.) Daraus erhalten wir für $^1/_2 D_{Cu_2J_2} + D_{CuJ}$ 91 ± 4 kcal. Mulliken† erhält dafür 95 kcal und bestimmt, nachdem er D_{CuJ} und D_{AgJ} gleichsetzt, $^1/_2 D_{Cu_2J_2}$ zu 45 kcal und $D_{Cu_2J_2}$ zu 90 kcal. Wir kommen somit zu dem merkwürdigen Schluß, daß die Polymerisierungswärme des Moleküls Cu_2J_2 ($D_{Cu_2J_2}$) außerordentlich groß, und zwar doppelt so groß ist, wie die Dissoziationswärme des einfachen Moleküls CuJ.

Wie unwahrscheinlich auch diese Folgerung klingt, so kann sie doch noch durch die beobachtete sichtbare Fluoreszenz des Cu-Jodiddampfes bekräftigt werden. Es ist schon darauf hingewiesen worden, daß diese grüne Fluoreszenz nur bei Bestrahlung mit Wellenlängen kürzer als etwa 2085 Å auftritt. Wenn man diese Emission, wie schon erwähnt, dem Molekül CuJ zuschreibt, so können wir sie auf dieselbe Weise zu deuten versuchen, wie bei Hg-Halogenidsalzen††, nämlich durch den Prozeß

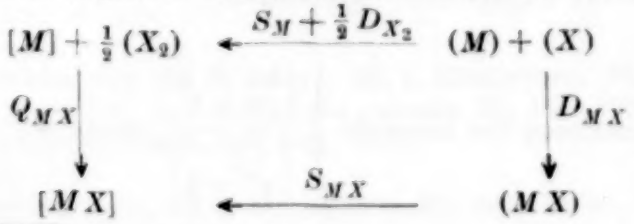
$$Cu_2J_2 + h\nu = (CuJ)^* + CuJ.$$

Wie dort, tritt nämlich auch hier eine Bandenemission ohne etwaige Änderung in der spektralen Zusammensetzung bei Bestrahlung mit verschiedenen Wellenlängen von einer Grenze an auf. Aus der Differenz der Grenzenergie der Anregung gleich 136,5 kcal (= 2085 Å) und der emittierten Energie von 56 kcal (5100 ± 300 Å) erhält man für die Polymerisierungswärme des Moleküls Cu_2J_2 oder für die Arbeit beim Zerfall von Cu_2J_2 in CuJ + CuJ 80 (± 8) kcal pro Mol. Wenn man die Hälfte davon, d. h. 40 ± 4 kcal zu der auch optisch bestimmten $D_{CuJ} = 44 \pm 1$ hinzuaddiert, so erhält man für $\frac{1}{2} D_{Cu_2J_2} + D_{CuJ}$ 84 ± 5 kcal statt den thermochemischen 91 ± 5 kcal.

Es muß jedoch betont werden, daß diese Schlußweise auf der noch nicht ganz sicheren Annahme beruht, daß die grüne, anscheinend kontinuierliche Fluoreszenz das unaufgelöste Bandenspektrum des CuJ ist. Die weitere Entwicklung der Versuche wird darüber mehr Klarheit bringen.

Anhang.

Die Dissoziationswärme eines Salzmoleküls im dampfförmigen Zustande kann bekanntlich aus dem folgenden Kreisprozeß gewonnen werden:



† Phys. Rev. **26**, 27, 1925.

†† A. Terenin, ZS. f. Phys. **44**, 713, 1927.

wo M und X das Metall bzw. das Halogen, Q die Bildungswärme des Salzes, S_M und S_{MX} die Sublimationswärme des Metalls bzw. des Salzes, D_{X_2} und D_{MX} die Dissoziationswärme der dampfförmigen Moleküle des Halogens bzw. des Salzes bedeuten. Die rechteckigen Klammern weisen auf den festen Zustand, die runden auf den gasförmigen hin. Daraus erhält man die gesuchte Dissoziationswärme des Salzes zu

$$D_{MX} = Q_{MX} + S_M + \tfrac{1}{2} D_{X_2} - S_{MX}. \qquad (1)$$

Alle vorkommenden Größen müssen auf den absoluten Nullpunkt reduziert werden. Von diesen Größen ist nur D_{X_2} mit genügender Genauigkeit bekannt, die übrigen müssen aus experimentellen Angaben berechnet werden *.

Für die Berechnung von S_{MX} bei $T = 0$ haben wir die folgende Gleichung **:

$$S_{MX} = S'_{MX} + S''_{MX} + U + \int_0^T c_{[MX],\,(MX)}\, dT - \int_0^T c_{(MX)}\, dT, \qquad (2)$$

wo S'_{MX} die Schmelzwärme, S''_{MX} die Verdampfungswärme bei der Temperatur T des Versuches, U die Umwandlungswärme des festen Salzes in eine andere Modifikation ***, c die spezifische Wärme c_p des festen, flüssigen oder gasförmigen Salzes bedeuten.

In der Tabelle 1 sind die betreffenden Daten mit Angabe der Literaturquellen zusammengestellt. Das Integral $\int_0^T c_{[MX],\,(MX)}\, dT$ wurde graphisch ausgewertet.

Was die Berechnung des Wärmeinhalts des Gases betrifft, so haben wir außer dem Translations- und Rotationsanteil der spezifischen Wärme des zweiatomigen Gases gleich $\frac{7}{2} R$ (~ 7 cal/Mol) auch die Schwingungsenergie nach der Einsteinschen Formel

$$c_{\text{Schw.}} = R \frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}$$

in Rechnung gezogen ****. Die dazu nötigen Schwingungsquanten wurden für TlJ, TlBr, TlCl dieser Arbeit, für Alkalihalogenide der Arbeit von Born und Heisenberg † entnommen. Für die Kupferhalogenidsalze konnte der Schwingungsanteil der spezifischen Wärme nur roh abgeschätzt werden. Die Berücksichtigung des Wärmeinhalts der Schwingungsenergie des Moleküls kann eine Korrektion von

---

* Vgl. H. Beutler und M. Polanyi, ZS. f. Phys. **47**, 379, 1928.

** Vgl. E. Grüneisen, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 324, 1912.

*** Sie ist nur bei TlJ in Rechnung gezogen; nach liebenswürdiger Mitteilung von Herrn Beutler beträgt sie — 1,5 kcal/Mol.

**** Zur Auswertung des Integrals $\int_0^T \frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}$ haben wir von den Tabellen des Aufsatzes von F. Simon im Handb. d. Phys. Bd. X Gebrauch gemacht.

† ZS. f. Phys. **23**, 408, 1924.

einigen kcal bedingen (z. B. für NaJ 2,4 kcal). Die Abhängigkeit des Rotationsanteils der spezifischen Wärme von der Temperatur in der Nähe des absoluten Nullpunktes wurde von uns außer acht gelassen, da sie eine Korrektion von höchstens 0,2 kcal mit sich bringt.

Die Schmelzwärmen (S'_{MX}) sind entweder den Landolt-Börnsteinschen Tabellen entnommen, oder aus der Verdampfungswärme S''_{MX} und dem Verhältnis $\frac{S'_{MX}}{S''_{MX}} \sim$ const für chemisch verwandte Salze berechnet worden.

Tabelle 1 (kcal/Mol).

	TlJ	TlBr	TlCl	CsJ	NaJ	$\frac{1}{2}Cu_2J_2$	$\frac{1}{2}Cu_2Cl_2$
T^0 abs.	1030	997	1009	1424	1453	1072	1396
S''_{MX}	25,2*	25,2*	25,1*	40,7**	38,2**	19,3*	19,3*
S'_{MX}	3,6	3,6	4,0	6,6	6,2	2,5	2,5
$\int_0^T c_{(MX),\ (MX)}\, dT$	17,1	16,1	12,4	18,2	19,5	12,6	17,7
ω cm^{-1} ***	155	191	269	153	384	—	—
$\int_0^T c_{(MX)}\, dT$ . . .	9,0	8,7	8,7	12,5	12,5	5,9	7,6
$S_{MX}\ T=0$ . . .	**38,4**	**36,2**	**32,9**	**53,0**	**51,4**	**28,5**	**31,9**

Tabelle 2 (kcal/Mol).

	Tl	Cs	Cu
T^0 abs.	1580	473	2400
Verdampfungswärme bei T (S'_M)	38,0****	18,1†	70,6††
Schmelzwärme (S'_M)	1,5††	0,5††	2,6††
$\int_0^T c_{(M),\ (M)}\, dT$	10,5	2,8	17,1
$\int_0^T c_{(M)}\, dT$	7,9	2,4	11,9
$S_M\ T=0$	**42,2**	**19,0**	**78,5**

* H. v. Wartenberg und O. Bosse, ZS. f. Elektrochem. **28**, 384, 1922.

** H. v. Wartenberg und H. Schulz, ebenda **27**, 568, 1921; O. Ruff und S. Mugdan, ZS. f. anorg. Chem. **117**, 147, 1921.

*** $h\nu = hc\omega$

**** H. v. Wartenberg, ZS. f. Elektrochem. **20**, 444, 1914.

† H. Rowe, Phil. Mag. **3**, 534, 1927.

†† Landolt-Börnstein, Tabellen 1923 bis 1927.

Die Berechnung der Sublimationswärme des Metalls bei $T = 0$ (S_M) wurde nach dem Muster der Gleichung (2) vorgenommen. Die Daten sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Für Na haben wir das Mittel aus vier Angaben *, nämlich 26,7 kcal benutzt.

Die Berechnung von D_{MX} bei $T = 0$ erfolgt endlich aus Gleichung (1). Außer den berechneten Daten ist dazu noch die Kenntnis der Bildungswärme Q_{MX} und der Dissoziationswärme der Halogenmoleküle notwendig. Die letztere ist den genauen optischen Daten zu entnehmen (Tabelle 3).

Tabelle 3** (kcal/Mol).

	J_2	Br_2	Cl_2
$\frac{1}{2} D_{X_2}$	17,6	22,6	29,2

Die erste wurde aus den Landolt-Börnsteinschen Tabellen genommen. Die Bildungswärme bei Zimmertemperatur unterscheidet sich von derjenigen beim absoluten Nullpunkt so wenig, daß der Unterschied nicht in Betracht gezogen wurde.

Für Kupferhalogenide tritt im Kreisprozeß statt der Größe D die zusammengesetzte Größe $\frac{1}{2} D_{Cu_2X_2} + D_{CuX}$ auf, wo $D_{Cu_2X_2}$ die Polymerisierungswärme des Cu_2X_2-Moleküls aus 2 Cu X darstellt.

Tabelle 4 enthält die endgültigen Resultate.

Tabelle 4 (kcal/Mol).

	TlJ	TlBr	TlCl	CsJ	NaJ	$\frac{1}{2} Cu_2J_2$	$\frac{1}{2} Cu_2Cl_2$
Q_{MX}	37,1	44,7	48,6	90,4	76,3	24,0	34,1
D_{MX}	**58,5**	**73,3**	**87,1**	**73,6**	**69,2**	**91,2** $- \frac{1}{2} D_{Cu_2J_2}$	**109,9** $- \frac{1}{2} D_{Cu_2Cl_2}$
$\pm \Delta D$***	4	3	3	5	2	4	4

Dem Direktor des Optischen Instituts Herrn Prof. Roschdestwensky möchten wir auch an dieser Stelle bestens danken.

Leningrad, Staatl. Optisches Institut, April 1928.

* R. Ladenburg und R. Minkowski, ZS. f. Phys. **6**, 153, 1921; F. Haber und W. Zisch, ebenda **9**, 302, 1922; W. H. Rodebush und Th. de Vries, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 2488, 1925; M. Weingerow, ZS. f. Phys. **45**, 416, 1927.

** H. Kuhn, ZS. f. Phys. **39**, 77, 1926.

*** Der wahrscheinliche Fehler in D_{MX} (gleich $\frac{2}{3}$ des maximalen).

Zur wellenmechanischen Theorie der metallischen Leitfähigkeit.

(Zusätzliche Mitteilung.)

Von **J. Frenkel** und **N. Mirolubow** in Leningrad.

(Eingegangen am 21. Mai 1928.)

In einer früher erschienenen Arbeit* hat der eine von uns die Grundzüge der wellenmechanischen Theorie der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle entwickelt und eine einfache Formel angegeben, die unter Verzicht auf die Geschwindigkeitsverteilung (d. h. Wellenlängenverteilung) zwischen den Leitungselektronen für den Grenzfall hoher Temperaturen abgeleitet wurde. Wir hatten schon damals eine genauere Rechnung ausgeführt, wobei die erwähnte Geschwindigkeitsverteilung berücksichtigt wurde und die für die Streuung der Elektronenwellen maßgebenden Dichteschwankungen nach der Brillouinschen Theorie der Lichtzerstreuung in festen Körpern bestimmt worden sind.

Inzwischen ist derselbe Gegenstand von W. Houston nach einer viel umständlicheren Methode behandelt worden** und, wie es scheint, mit noch ungenaueren Resultaten als den unserigen***.

Wir möchten deshalb die Ergebnisse unserer Rechnung, die wegen der unvollkommenen Übereinstimmung mit der bekannten empirischen Formel von Grüneisen in der früheren Arbeit bloß erwähnt, nicht aber ausgeführt wurden, an dieser Stelle eingehender mitteilen.

1. Allgemeine Formeln. Die auf die Volumeneinheit bezogene Anzahl der freien Elektronen, deren Geschwindigkeiten im Intervall zwischen v und $v + dv$ liegen, drückt sich bei nicht zu hohen Temperaturen durch die Formel

$$dn = \frac{8\pi m^3}{h^3} v^2 dv = \frac{8\pi}{\lambda^2} d\left(\frac{1}{\lambda}\right) \quad (\lambda \geqq \lambda_0) \tag{1}$$

aus, wo λ die zugehörige de Broglie sche Wellenlänge bedeutet.

---

* J. Frenkel, ZS. f. Phys. **47**, 819, 1928.

** Herrn Prof. A. Sommerfeld möchten wir für die Übersendung eines Korrekturabzuges dieser unter seiner Leitung ausgeführten Arbeit herzlich danken.

*** Dies erklärt sich dadurch, daß bei Houston statt der Brillouinschen Theorie der Streuung von Licht- und Röntgenstrahlen die weniger exakte Debyesche Theorie zugrunde gelegt wurde. Es sei ferner bemerkt, daß Houston die Ergebnisse der Wentzelschen Theorie der Streuung von Elektronenwellen an einzelnen Ionen benutzte, ebenso wie dies von uns schon im vorigen Jahre getan wurde (vgl. J. Frenkel, Vortrag auf dem Voltaschen Physikerkongreß in Como).

Die kürzeste Wellenlänge λ_0 ist dabei durch die Gesamtzahl n der Elektronen in der Volumeneinheit nach der Formel

$$\lambda_0 = \left(\frac{8\pi}{3n}\right)^{1/3} \tag{1a}$$

bestimmt.

Den Beitrag $d\sigma$ der betrachteten Elektronen zur elektrischen Leitfähigkeit σ des Metalls können wir nach der einfachen Formel der Drudeschen Theorie:

$$d\sigma = \frac{\varepsilon^2 l(v)}{2mv} dn, \tag{2}$$

ermitteln; hier bedeutet ε die Elektronenladung und $l(v)$ die der Geschwindigkeit v entsprechende mittlere freie Weglänge. Ersetzt man die letztere nach der wellenmechanischen Auffassung durch den reziproken Wert des Streuungskoeffizienten $\mu(\lambda)$ der zugehörenden Elektronenwellen, so ergibt sich mit Rücksicht auf (1):

$$\sigma = \frac{4\pi\varepsilon^2}{h} \int_0^{1/\lambda_0} \frac{d(1/\lambda)}{\lambda \mu(\lambda)}. \tag{2a}$$

2. Die Brillouinsche Streuungstheorie. In der vorhergehenden Arbeit wurde μ nach der Formel

$$\mu = \mu_1 \sum \overline{(\Delta n_a)^2} \cdot V \qquad \left(\sum V = 1\right)$$

berechnet. Da hier μ_1 (der effektive Querschnitt eines isolierten Atoms) als eine von λ unabhängige Konstante angesehen werden darf (in dem Gebiete $\lambda \geqq \lambda_0$), so sollte μ nach der angeführten Formel ebenfalls von λ unabhängig sein. Nach der Brillouinschen Theorie* muß aber diese Formel (angewandt auf die Streuung von Licht- bzw. Röntgenstrahlen) folgendermaßen modifiziert werden.

Wir denken uns die Wärmebewegung der Atome (oder Ionen) nach Debye in eine Anzahl stehender akustischer Wellen zerlegt und führen die (lineare) Konzentrationsänderung ein:

$$(\delta n_a)_i = A_i \cos(2\pi N_i t + \Theta_i) \cos 2\pi \mathfrak{Q}_i \mathfrak{r}, \tag{3}$$

welche von einem Zuge longitudinaler Wellen bedingt sind. Es bedeutet hier N die Frequenz dieser Wellen und $\mathfrak{Q}$ einen Vektor in der Richtung der Wellennormale, der gleich der reziproken Wellenlänge L ist; t ist die Zeit, r der Radiusvektor und Θ_i eine willkürliche Anfangsphase.

---

* L. Brillouin, Ann. de phys. **17**, 88, 1922. Der Bequemlichkeit des Lesers halber wollen wir die Grundzüge dieser etwas umständlich dargelegten Theorie ganz kurz angeben.

Das Produkt $L_i N_i = w$ stellt die (konstante) Fortpflanzungsgeschwindigkeit der longitudinalen Wellen im betreffenden Körper dar.

Es sei ferner

$$\psi = e^{2\pi i(\nu t - \mathfrak{q}\,.\,\mathfrak{r})} \tag{3a}$$

die Gleichung einer ebenen harmonischen Kathodenwelle mit der Frequenz ν und der Länge $\lambda = \frac{1}{q}$, die sich in der Richtung $\mathfrak{q}$ fortpflanzt oder, genauer, sich fortpflanzen würde beim Fehlen der von der Wärmebewegung bedingten Dichteschwankungen. Bei Anwesenheit einer durch δn_a definierten Dichtestörung in einem Volumenelement dV muß sich im letzteren eine gestreute Kugelwelle bilden, die man bei Vernachlässigung sekundärer Streuung durch den Ausdruck

$$\delta\psi = \alpha\psi\delta n_a\, dV \frac{e^{-2\pi i q k}}{k} \tag{3b}$$

darstellen kann. Es bedeutet hier α einen Proportionalitätsfaktor, welchen man mit dem Atomradius identifizieren darf (s. unten), und $k = |\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}|$ den Abstand zwischen dV und dem Aufpunkt P'. Führt man statt q einen Vektor $\mathfrak{q}'$ von derselben Größe in der Richtung $dV \to P'$ ein, so hat man $qk = \mathfrak{q}'\,.\,(\mathfrak{r}' - \mathfrak{r})$ und folglich

$$\delta\psi = \frac{\alpha}{k} e^{2\pi i(\nu t - \mathfrak{q}'\,.\,\mathfrak{r}')} e^{-2\pi i(\mathfrak{q}-\mathfrak{q}')\,.\,\mathfrak{r}} \delta n_a\, dV. \tag{4}$$

Setzt man hier $\delta n_a = \sum_i (\delta n_a)_i$ gemäß (3) und integriert über ein gegenüber dem Abstand k sehr kleines Volumen ΔV, so erhält man, weil dabei der Vektor $\mathfrak{q}'$ als konstant angesehen werden kann:

$$\Delta\psi = \frac{\alpha}{k} e^{2\pi i(\nu t - \mathfrak{q}'\,.\,\mathfrak{r}')} \sum_i A_i\,.\cos 2\pi(N_i t + \Theta_i)\, J(\mathfrak{q}, \mathfrak{q}', \Omega_i), \tag{4a}$$

wo zur Abkürzung

$$J(\mathfrak{q}, \mathfrak{q}', \Omega) = \int_{(\Delta V)} e^{-2\pi i(\mathfrak{q}-\mathfrak{q}')\,.\,\mathfrak{r}} \cos 2\pi\Omega\,.\,\mathfrak{r}\, dV \tag{4b}$$

gesetzt worden ist.

Es wird ferner, wegen der Inkohärenz der verschiedenen akustischen Wellen untereinander:

$$|\Delta\psi|^2 = \frac{\alpha^2}{k^2} \sum_i \frac{1}{2} |A_i|^2\,.\,|J_i|^2. \tag{5}$$

Zum Ausrechnen der hier auftretenden Summe bemerken wir zunächst, daß die mit einer Verdichtung δn_a verknüpfte potentielle Energie, bezogen auf die Volumeneinheit, gleich $\frac{\varkappa}{2 n_a^2} (\delta n_a)^2$ ist, wo $\varkappa$ den Krompressibilitäts-

modul bedeutet. Die der Welle (3) entsprechende Schwingungsenergie beträgt folglich $\frac{\varkappa}{2 n_a^2} |A_i|^2$. Indem wir diesen Ausdruck mit dem Gesamtvolumen Φ des Metalls multiplizieren und der mittleren Energie eines harmonischen Oszillators mit der Frequenz N_i bei der betrachteten Temperatur T gleichsetzen, erhalten wir (unter Verzicht auf die Nullpunktsenergie)

$$\frac{\varkappa A_i^2 \Phi}{2 n_a^2} = \frac{h N_i}{e^{h N_i / k T} - 1}.$$

Die Anzahl der longitudinalen Schwingungen mit einer im Intervall dN liegenden Frequenz und im Öffnungswinkel $d\Omega$ eingeschlossenen Fortpflanzungs- (d. h. Schwingungs-) Richtung ist gleich

$$\Phi \frac{N^2 dN d\Omega}{w^3} = \Phi \frac{1}{L^2} d\left(\frac{1}{L}\right) d\Omega = \Phi Q^2 dQ J\Omega.$$

Man hat also

$$\sum_i \frac{1}{2} A_i^2 |J_i|^2 = \int d\Omega \int f(Q) |J(\mathfrak{q}, \mathfrak{q}', \Omega)|^2 dQ, \tag{6}$$

mit der Abkürzung

$$f(Q) = \frac{n_a^2 w h}{\varkappa} \frac{Q^3}{e^{h w Q / k T} - 1}. \tag{6a}$$

Die letztere Funktion ändert sich sehr langsam im Vergleich mit der Funktion $|J(\Omega)|^2$, die zwei sehr ausgeprägte Maxima hat, nämlich bei

$$\Omega = \pm (\mathfrak{q} - \mathfrak{q}') \equiv \pm \Omega_m. \tag{7}$$

Bezeichnet man mit Θ den Winkel zwischen $\mathfrak{q}$ und $\mathfrak{q}'$, so läßt sich die letzte Gleichung in die Gestalt umschreiben

$$2 q \sin \frac{\Theta}{2} = \pm Q_m \tag{7a}$$

oder

$$2 L \sin \frac{\Theta}{2} = \pm \lambda.$$

Dies ist die bekannte Braggsche oder eher Rayleighsche Bedingung für das Auftreten von Interferenzmaxima bei der Streuung der Licht- oder Röntgenstrahlen von der Länge λ in einem durch die stehende Welle (3) gebildeten harmonischen linearen Gitter.

Da nur solche Werte von Ω, die in der Nähe von (7) liegen, etwas zum Integral (6) beitragen, kann man ohne merkliche Fehler dies Integral durch

$$f(Q_m) \cdot \int d\Omega \int_0^\infty |J(\mathfrak{q}, \mathfrak{q}', \Omega)|^2 dQ$$

ersetzen.

Die Ausrechnung des letzten Integrals läßt sich sehr einfach ausführen, wenn man das Volumen ΔV als kugelförmig ansieht. Und zwar ergibt sich dabei*

$$|J|^2 = 3\,\Delta V \cdot \left[\frac{\sin 2\pi K^- k_1 - 2\pi K^- k_1 \cos 2\pi K^- k_1}{(2\pi K^- k_1)^3} + \frac{\sin 2\pi K^+ k_1 - 2\pi K^+ k_1 \cos 2\pi K^+ k_1}{(2\pi K^+ k_1)^3}\right],$$

wo $k_1 = \left(\frac{3}{4\pi}\Delta V\right)^{1/3}$ den Kugelradius und die Größen K^-, K^+ die Beträge der Vektoren $\mathfrak{Q}_m - \mathfrak{Q}$ und $\mathfrak{Q}_m + \mathfrak{Q}$ bedeuten. Eine weitere Integration dieses Ausdruckes nach Q und Ω liefert**

$$\int d\Omega \int_0^\infty |J^2|\, dQ = \frac{\Delta V}{Q_w^2}.$$

Man erhält also schließlich nach (5), (6) und (6a)

$$|\Delta\psi|^2 = \frac{\alpha^2}{R^2} \cdot \frac{n_a^2 w h}{\varkappa} \frac{Q_m}{e^{h w Q_m / k T} - 1} \cdot \Delta V. \tag{8}$$

Um den Streuungskoeffizienten μ zu ermitteln, muß man noch diesen Ausdruck über die Oberfläche S einer Kugel vom Radius R integrieren. Wir wählen dabei die Richtung des Vektors q zur Polarachse und erhalten, mit Rücksicht auf (7a):

$$dS = 2\pi k^2 \sin\Theta\, d\Theta = 8\pi k^2 \sin\frac{\Theta}{2}\cos\frac{\Theta}{2}\, d\frac{\Theta}{2} = \frac{2\pi k^2}{q^2} Q_m\, dQ_m.$$

Bei der Ausführung der Integration nach Q_m sind gemäß (7a) zwei Fälle zu unterscheiden, nämlich $2q > Q_0$ und $2q < Q_0$, wo Q_0 den größtmöglichen Wert von Q bedeutet, der den kürzesten longitudinalen Wellen entspricht, welche sich im betrachteten Körper fortpflanzen können. Es gilt bekanntlich

$$Q_0 = \frac{1}{L_0} = \left(\frac{3 n_a}{4\pi}\right)^{1/3}.$$

Vergleicht man diese Formel mit (1a), so sieht man, daß das akustische Spektrum eines zweiwertigen Metalls sich mit dem Spektrum der Elektronenwellen genau überdeckt. Für einwertige Metalle besteht die Relation $Q_0 = \sqrt[3]{2}\, q_0$. Im Falle $2q > Q_0$ ist die Integration von (8) nach Q_m bis Q_0 zu erstrecken, im entgegengesetzten Falle nur bis $2q$. Mit Rücksicht darauf, daß $\frac{1}{\Delta V}\int |\Delta\psi|^2 ds$ den Streuungskoeffizienten μ_q

* L. Brillouin, l. c. S. 101.
** Ebenda S. 107.

des betreffenden Metallkörpers für Kathodenwellen der betrachteten Länge $\lambda = \frac{1}{q}$ darstellt, und daß ferner gemäß (3b) für ein einzelnes Atom $\mu_1 = \int |\delta\psi|^2 ds = 4\pi\alpha^2$ gilt, erhalten wir schließlich

$$\mu_q = \mu_1 B \int_0^{Q_1} dQ \cdot Q^2/(e^{\beta Q} - 1) \tag{9}$$

mit

$$Q_1 = Q_0 \text{ bei } q > \frac{1}{2} Q_0 \quad \text{und} \quad Q_1 = 2q \text{ bei } q < \frac{1}{2} Q_0 \tag{9a}$$

und mit den Abkürzungen

$$B = \frac{n_a^2 h w}{2\varkappa q^2}, \quad \beta = \frac{h w}{kT}. \tag{9b}$$

Führt man noch die dimensionslose Integrationsvariable

$$x = \beta Q \tag{10}$$

ein, so wird

$$\mu = \mu_1 \frac{B}{\beta^3} \int_0^{\beta Q_1} \frac{x^2 dx}{e^x - 1}. \tag{10a}$$

Für sehr kleine Werte von β, d. h. für sehr hohe Temperaturen, kann man in obigem Integral $\frac{x^2}{e^x - 1} \simeq x$ setzen, woraus folgt

$$\mu = \mu_1 \frac{B Q_1^2}{4\beta} = \mu_1 \frac{n_a^2 kT}{\varkappa} \cdot \frac{Q_1^2}{4q^2}. \tag{10b}$$

Dieser Ausdruck ist von dem früher gefundenen* $\mu = \mu_1 \frac{n_a^2 kT}{\varkappa}$ wegen des Auftretens des Faktors $\frac{Q_1^2}{4q^2}$ etwas verschieden. Bei $q < \frac{1}{2} Q_0$ reduziert sich dieser Faktor auf 1; im entgegengesetzen Falle, d. h. für sehr kurze Kathodenwellen, wird er kleiner als 1. Es müssen folglich — und das ist ein für die dargelegte Theorie charakteristisches Resultat — kurze Kathodenwellen schwächer gestreut werden als die längeren. Es ist aber zu beachten, daß für sehr kurze Wellen die obige Theorie versagen muß, weil solche Wellen auch beim Fehlen der Wärmebewegung sich ohne Streuung nicht fortpflanzen können**

---

* Vgl. J. Frenkel, ZS. f. Phys. **47**, 827, 1928, Formel (14a).

** Wie schon früher erwähnt wurde, sind dabei die gestreuten Wellen miteinander und mit der Hauptwelle kohärent und können als die Laueschen Interferenzmaxima angesehen werden. Das ganze Wellensystem pflanzt sich mit konstanter Intensität (d. h. ohne unregelmäßige Streuung) fort.

3. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit. Es bleibt uns jetzt übrig, den Ausdruck (10a) in die Formel (2a) einzusetzen und die Integration auszuführen. Da $2q_0$ stets größer als Q_0 ist, so müssen wir, strenggenommen, das Integral (2a) in zwei Teile zerlegen, nämlich von Null bis $q_1 = \frac{1}{2} Q_0$ und von q_1 bis q_0. Es ergibt sich auf diese Weise:

$$\sigma = \frac{4\pi\varepsilon^2}{\mu_1 h} \cdot \frac{\beta \varkappa}{n_a^2 h w} \left\{ \int_0^{1/2 Q_0} \frac{q\,dq}{\varphi(q)} + \int_{1/2 Q_0}^{q_0} \frac{q\,dq}{\varphi(\frac{1}{2}Q)} \right\},$$

wo zur Abkürzung

$$\varphi(q) = \frac{2}{(2\beta q)^2} \int_0^{2\beta q} \frac{x^2\,dx}{e^x - 1} \tag{11}$$

gesetzt wird.

Führt man noch die Debyesche charakteristische Temperatur Θ des Metalls gemäß der Beziehung $\beta Q_0 = \frac{\Theta}{T}$ ein und bezeichnet ferner den Wert von $\varphi(q)$ bei $q = \frac{1}{2} Q_0$ mit φ_0 (dieser Wert ist eine Funktion von $\frac{\Theta}{T}$), so läßt sich die vorhergehende Formel für σ folgendermaßen umschreiben:

$$\sigma = \frac{4\pi\varepsilon^2 \varkappa}{\mu_1 Q_0 n_a^2 k h^2} \frac{\Theta}{T} \left\{ \int_0^{1/2 Q_0} \frac{q\,dq}{\varphi(q)} + \frac{1}{2\varphi_0} \left[q_0^2 - \left(\frac{1}{2} Q_0 \right)^2 \right] \right\}. \tag{11a}$$

Da bei sehr tiefen Temperaturen $\varphi(q)$ proportional zu T^2 wird, so muß in diesem Falle nach (11a) der elektrische Widerstand $\varrho = \frac{1}{\sigma}$ der dritten Potenz der Temperatur proportional werden (wie dies in der früheren Arbeit schon behauptet worden ist). In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse einer ziemlich groben Rechnung für Au und Pt angeführt; bei dieser Rechnung haben wir nur das erste Glied in (11a) berücksichtigt und die Funktion $\varphi(q)$ durch ihren konstanten Grenzwert φ_0 ersetzt. Dies ist gleichbedeutend mit derjenigen Mittelwertsbildung, die bei Houston, im Anschluß an Sommerfeld, ausgeführt wird. Die Werte von ϱ für $T = 273$ sind dabei zur 1 gewählt. $\varrho_{\text{exp.}}$ bedeutet die experimentellen, $\varrho_{\text{ber.}}$ die theoretischen Werte. Zum Vergleich haben wir noch die von Houston berechneten Zahlenwerte $\varrho'_{\text{ber.}}$ angeführt (die letzteren sind der Korrektur seiner Arbeit entnommen).

Au $\Theta = 168$					Pt $\Theta = 228$				
T	Θ/T	$\varrho_{exp.}$	$\varrho_{ber.}$	$\varrho'_{ber.}$	T	Θ/T	$\varrho_{exp.}$	$\varrho_{ber.}$	$\varrho'_{ber.}$
20	8,40	0,008	0,0086	0,017	20	11,4	0,006	0,0045	0,013
68	2,47	0,177	0,179	0,160	90	2,53	0,244	0.220	0,219
90	1,87	0,270	0,37	0,241	195	1,17	0,695	0,780	0,655
169	1,00	0,592	0,564	0,56	—	—	—	—	—
273	0,615	1	1	1	273	0,835	1	1	1
373	0,450	1,40	1,42	1,42	373	0,611	1,40	1,44	1,43
573	0,293	2,24	2,26	2,26	573	0,398	2,14	2,14	2,34
773	0,217	3,16	3,11	3,14	773	0,295	2,85	3,20	3,24

Die Vernachlässigung des zweiten Gliedes in (11a) läßt sich leicht rechtfertigen — insbesondere wenn man für sehr kurze Wellen einen von der Wellenlänge unabhängigen Streuungskoeffizienten μ_1 annimmt (dieser Fall scheint außerhalb des Gültigkeitsbereichs der Brillouinschen Theorie zu liegen).

Die genauere Ausrechnung des ersten Gliedes von (11a) für hohe Temperaturen bietet keine Schwierigkeit. Man hat nämlich bei $2\beta q < 1$ $\left(\text{d. h. bei } \frac{\Theta}{T} < 1\right)$ die konvergente Potenzreihe $\frac{1}{\varphi(q)} = \sum_0^\infty b_n (2\beta q)^n$ mit $b_0 = 1$, $b_1 = \frac{1}{3}$, $b_2 = \frac{5}{72}$, $b_3 = \frac{1}{72}$, $b_4 = -\frac{101}{8640}$, $\cdots$, und folglich $\sigma = A \frac{\Theta}{T} \sum_{n=0}^\infty \frac{b_n}{n+2} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^n$ ($A = \text{const}$).

Im entgegengesetzten Falle tiefer Temperaturen ($T < \Theta$) muß man für $\frac{1}{\varphi(q)}$ zwei verschiedene Darstellungen benutzen, und zwar die frühere Reihendarstellung im Intervall $\left(0, \frac{1}{2\beta}\right)$ und die folgende asymptotische Darstellung im Intervall $\left(\frac{1}{2\beta}, \frac{1}{2} Q_0\right)$, wo $2\beta q > 1$ ist:

$$\frac{1}{\varphi(q)} = \frac{\xi^2}{4p} \sum_0^\infty R_n(\xi)\, e^{-n\xi};$$

es bedeutet hier $\xi = 2\beta q$, p ist eine Zahl $= \sum_1^\infty \frac{1}{n^3} = 1{,}199$; die $R_n(\xi)$ sind Polynome, die sich nach der Rekursionsformel

$$R_n(\xi) = \sum_{\varkappa=1}^n c_\varkappa(\xi)\, R_{n-\varkappa}(\xi)$$

mit $R_0(\xi) = 1$ und $c_\varkappa(\xi) = \frac{1}{2p\varkappa}\left(\xi^2 + \frac{2}{\varkappa}\xi + \frac{2}{\varkappa^2}\right)$ berechnen lassen. Auf diese Weise erhält man

$$\sigma = A'\left(\frac{\Theta}{T}\right)^3\left[1 + \frac{T^4}{\Theta^4}\left(P_0 + \sum_1^\infty P_n\left(\frac{\Theta}{T}\right)\right)\right]$$

mit $P_0 = 11{,}08$ und

$$P_n\left(\frac{\Theta}{T}\right) = \frac{4}{(2p)^n}\sum_{m=3}^{2n+3}\frac{m!\,a_n^{(m)}}{n^{m+1}}\sum_{\varkappa=0}^{m}\frac{n^\varkappa}{\varkappa!}\left[e^{-n} - \left(\frac{\Theta}{T}\right)^\varkappa e^{-n\frac{\Theta}{T}}\right],$$

wo $a_n^{(m)}$ den Koeffizienten bei ξ^m im Polynom $R_n(\xi)$ bedeutet.

Da diese Formeln sehr kompliziert sind, haben wir nur einige (relative) Zahlenwerte für σ ausgerechnet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

T	Au	Pt
20°	0,011	0,0065
68	0,165	—
90	0,241	—
169	0,56	—
273	1	1
373	1,42	1,44
573	2,27	2,32

Die entsprechenden Zahlen der beiden Tabellen stimmen — insbesondere für hohe Temperaturen — fast vollkommen überein.

Was die absolute Größe von ϱ anbetrifft, so ist schon in der früheren Arbeit für den Grenzfall hoher Temperaturen gezeigt worden, daß die theoretischen Werte von derselben Größenordnung wie die experimentellen ausfallen. Ihre genaue Bestimmung ist durch das Auftreten des etwas unbestimmten Faktors μ_1 verhindert.

Leningrad, Phys.-Technisches Röntgeninstitut, Mai 1928.

Berichtigung

zur Arbeit: Das Maxwellsche Relaxationsgesetz und die innere Reibung der Flüssigkeiten* von A. Predwoditelew in Moskau.

In der erwähnten Arbeit sind die folgenden Druckfehler und Schreibfehler vorgekommen:

S. 288, Z. 4 lies: $f(\varrho) = \frac{1}{\varrho} f_0(\varrho - \varrho_0)$ statt $f(\varrho) = \frac{1}{\varrho} f(\varrho -)\varrho_0$,

S. 294, Z. 5 lies: $(p + a)(v - \omega) = \varphi(T)$ statt $(\varrho + a)(V - \omega) = \varphi(T)$,

S. 294, Z. 6 lies: den Molekulardruck statt die Oberflächenspannung.

* ZS. f. Phys. **49**, 279, 1928.

Autorenregister.

Anderson, Wilhelm. Prüfung der Theorie von R. W. Gurney an den Heliumlinien der Chromosphäre. S. 749.

Bleibaum, Irma. Zum Problem des Radiometers. S. 590.

Bothe, W. u. Fränz, H. Atomtrümmer, reflektierte α-Teilchen und durch α-Strahlen erregte Röntgenstrahlen. S. 1.

Butkow, K. und Terenin, A. Optische Anregung und Dissoziation einiger Halogensalze. S. 865.

Dieke, G. H., Takamine, T. u. Suga, T. Neue Gesetzmäßigkeiten im Bandenspektrum des Heliums. I. S. 637.

Doetsch, Gustav. Die Elimination des Dopplereffekts bei spektroskopischen Feinstrukturen und exakte Bestimmung der Komponenten. S. 705.

Dreisch, Th. und Lueg, P. Der Einfluß der Borsäure auf die Dispersion einiger optischer Gläser im kurzwelligen Ultrarot. S. 380.

Fermi, E. Statistische Berechnung der Rydbergkorrektionen der s-Terme. S. 550.

Fock, V. Über die Beziehung zwischen den Integralen der quantenmechanischen Bewegungsgleichungen und der Schrödingerschen Wellengleichung. S. 323.

— Verallgemeinerung und Lösung der Diracschen statistischen Gleichung. S. 339.

Fränz, H. s. Bothe.

Frenkel, J. Elementare Theorie magnetischer und elektrischer Eigenschaften der Metalle beim absoluten Nullpunkt der Temperatur. S. 31.

— und Mirolubow, N. Zur wellenmechanischen Theorie der metallischen Leitfähigkeit. S. 885.

Frisch, R. Ein Gerät zum Ausmessen von Spektralphotographien, Registrieraufnahmen und dergleichen. S. 608.

—, S. Über das Funkenspektrum des Natriums. S. 52.

Fues, E. Bemerkung zu der voranstehenden Arbeit von Herrn Hori über die Intensität der Quecksilberlinien. S. 269.

Geiger, Hans und Klemperer, Otto. Beitrag zur Wirkungsweise des Spitzenzählers. S. 753.

Gibson, G. E. und Heitler, W. Die chemische Konstante in der neuen Quantenstatistik. S. 465.

Grotrian, W. Über den inversen Starkeffekt des zweiten und dritten Gliedes der Na-Hauptserie. S. 541.

Güntherschulze, A. Zusammenhang zwischen Stromdichte und Kathodenfall der Glimmentladung bei Verwendung einer Schutzringkathode und Korrektion der Temperaturerhöhung des Gases. S. 358.

— Die Abhängigkeit des normalen Kathodenfalles der Glimmentladung von der Gasdichte. S. 473.

Heisenberg, W. Zur Theorie des Ferromagnetismus. S. 619.

Heitler, W. s. Gibson.

Helfgott, A. L. Über die Gesamtstrahlung der Metalle. S. 555.

Henning, F. und Otto, J. Abänderung der gesetzlichen Temperaturskala. S. 742.

Henri, Victor und Schou, Svend Aage. Struktur und Aktivierung der Molekel des Formaldehyds. Eine Analyse auf Grund des ultravioletten Absorptionsspektrums des Dampfes. S. 774.

Herzberg, Gerhard. Spektroskopisches über das Nachleuchten von Stickstoff. S. 512.
— Über die Intensitätsverteilung in Bandenspektren (insbesondere in den Stickstoffbanden). S. 761.
Herzog, R. O. und Jancke, W. Röntgenspektrographische Beobachtungen an Cellulose. IV. S. 27.
Hopf, Eberhard. Über Strahlungsgleichgewicht in den äußeren Schichten der Sterne. II. Eindeutigkeitsbeweis für die Lösung des Problems von Milne. S. 155.
— Berichtigung. S. 752.
Hori, Takeo. Über die Intensitätsänderung der Quecksilberlinien unter verschiedenen Entladungsbedingungen. S. 259.
Iwata, H. Fehlerquellen bei Präzisionswellenlängenmessungen von Röntgenstrahlen und Beitrag zur Bestimmung von Röntgennormalen. S. 217.
Jancke, W. s. Herzog.
Jazyna, Witold. Über den Umkehrpunkt (Inversionspunkt) zweiter Ordnung. (Erste Mitteilung.) S. 270.
Kapzov, N. Über die Bewegung der Elektronen in einer Elektronenröhre bei der Erzeugung von kurzwelligen Schwingungen nach Barkhausen und Kurz. S. 395.
Karnop, R. und Sachs, G. Festigkeitseigenschaften von Kristallen einer veredelbaren Aluminiumlegierung. S. 480.
Klemperer, Otto s. Geiger.
Leiss, Carl s. Perucca.
Leu, Alfred. Untersuchungen an Wismut nach der magnetischen Molekularstrahlmethode. S. 498.
Lueg, P. s. Dreisch.
Lukirsky, P. und Prileżaev, S. Über den normalen Photoeffekt. S. 236.
Mandel, Heinrich. Zur Herleitung der Feldgleichungen in der allgemeinen Relativitätstheorie. S. 697.
Mirolubow, N. s. Frenkel.
Mitchell, Allan C. G. Über die Richtungsverteilung der Relativgeschwindigkeit der Zerfallsprodukte bei optischer Dissoziation von Jodnatrium. S. 228.
Neumann, J. v. und Wigner, E. Zur Erklärung einiger Eigenschaften der Spektren aus der Quantenmechanik des Drehelektrons. Zweiter Teil. S. 73.
Niewodniczański, Henryk. Zur Kenntnis der Fluoreszenz des Quecksilberdampfes. S. 59.
Oldenberg, O. Über die Auslöschung der Quecksilberfluoreszenz durch Gaszusatz. S. 609.
Ornstein, L. S. und Wijk, W. R. van. Untersuchungen über das negative Stickstoffbandenspektrum. S. 315.
Ossenbrüggen, W. Termdarstellung der Bandenspektren des neutralen Sauerstoffmoleküls. S. 167.
Otto, J. s. Henning.
Perepelkin, E. J. Die relative Intensität der Spektrallinien $H\alpha$(H) und D_3(He) in verschiedenen Höhen der Protuberanzen. S. 295.
Perschke, W. Zur Frage nach dem Ursprung der durchdringenden Strahlung. S. 740.
Perucca, E. und Leiss, Carl. Neue Konstruktion des Peruccaschen Elektrometers. S. 604.
Pforte, W. S. Über die Vergrößerung des Sättigungsstromes von Glühkathoden durch starke elektrische Felder. S. 46.
Placzek, Georg. Über ponderomotorische Wirkungen des Lichtes auf ungeladene submikroskopische Körper im elektrischen Felde. S. 601.
Pogány, B. und Schmid, R. Über den Einfluß des Magnetfeldes auf die Bandenlinien der dritten positiven Stickstoffgruppe. S. 162.
Pokrowski, G. I. Zur Frage nach der oberen Grenze für die Masse eines Sterns. S. 587.
Predwoditelew, A. Das Maxwellsche Relaxationsgesetz und die innere Reibung von Flüssigkeiten. S. 279.
— Berichtigung. S. 893.
Press, A. Der zur van der Waals-Clausiusschen Gleichung führende notwendige integrierende Faktor der Thermodynamik als Funktion zweier Variabler. S. 306.
Prileżaev, S. s. Lukirsky.

Rabi, I. I. Das freie Elektron im homogenen Magnetfeld nach der Diracschen Theorie. S. 507.

Rasetti, F. Eine statistische Berechnung der M-Röntgenterme. S. 546.

Robinson, Nathan. Über Absorptionsversuche in angeregtem Wasserstoff. S. 137.

Rosenfeld, L. und Witmer, E. E. Über den Brechungsindex der Elektronenwellen. S. 534.

Sachs, G. s. Karnop.

Sambursky, S. Eine neue Gesetzmäßigkeit in den Intensitätsverhältnissen der Hauptseriendubletts der Alkalien. S. 731.

Samuel, R. Unpolare Bindung und Atomrefraktion. I. S. 95.

Scharf, Karl. Der photoelektrische Effekt an submikroskopischen Teilchen. S. 827.

Schmid, R. Über die Banden der dritten positiven Stickstoffgruppe. S. 428.

— s. Pogány.

Schou, Svend Aage s. Henri.

Schulze, Alfred. Hat das Aluminium einen Umwandlungspunkt? S. 146.

Schwarcz, Elemér. Bemerkung zu dem Aufsatz von Herrn Stephan Bodócs: Der neue Hyperbelsatz der geometrischen Optik. S. 464.

Suga, T. s. Dieke.

Takamine, T. s. Dieke.

Terenin, A. s. Butkow.

Tetrode, H. Der Impuls-Energiesatz in der Diracschen Quantentheorie des Elektrons. S. 858.

Weaver, Warren. Die Sedimentationszeit kleiner Teilchen in einer Flüssigkeit. S. 311.

Wegner, Udo. Über die Verteilungsfunktion in Kugelsternhaufen. S. 386.

Wertenstein, L. Bemerkungen zu der Arbeit von K. Donat und K. Philipp, Ausbeute beim β-Rückstoß von Thorium B. S. 463.

Wetterblad, Torsten. Über die $K\beta_2$-Linie der Elemente K bis Mn. S. 670.

Wigner, E. s. Neumann.

Wijk, W. R. van s. Ornstein.

Wintner, Aurel. Über den analytischen Apparat der Quantenmechanik. S. 674.

Witmer, E. E. s. Rosenfeld.